

УДК 532.783

**Е. М. Аверьянов**

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОДНООСНЫХ КАЛАМИТНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С ВЫСОКИМ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЕМ**

Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50, 660036 Красноярск, Россия.  
E-mail: aver@iph.krasn.ru

*Температурные зависимости показателей преломления  $n_j(t)$  и величин  $\langle n(t) \rangle = (n_{||} + 2n_{\perp})/3$ ,  $\bar{n}(t) = \bar{\varepsilon}^{1/2}$ ,  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{||} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ ,  $\varepsilon_j = n_j^2$  для световых волн с поляризацией вдоль ( $j = ||$ ) и нормально директору ( $j = \perp$ ) в одноосных каламитных жидких кристаллах (ЖК) исследованы в рамках микроскопического подхода с учетом анизотропии тензора локального поля  $f_j(t) = 1 + L_j(t)[\varepsilon_j(t) - 1]$  и тензора Лорентца  $L_j(t)$ . Показано, что известные отрицательные производные  $\langle n(t) \rangle' = d\langle n(t) \rangle / dt$ ,  $\bar{n}'$  и точка  $t_o$  минимума на зависимости  $n_{\perp}(t)$  в каламитных ЖК отвечают малым и средним значениям двупреломления  $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$ . Для ЖК с высокими величинами  $\Delta n$  и компонентами  $L_{\perp}$ , превышающими пороговое значение  $L_{\perp e}(n_j)$ , предсказаны два новых эффекта: положительные значения  $\langle n \rangle'$ ,  $\bar{n}'$  и наличие точки  $t_e$  максимума на зависимости  $n_{||}(t)$ . Для ряда нематиков с высокими значениями  $\Delta n$  определены компоненты  $L_j(t)$ , подтверждено наличие предсказанных эффектов и условий их проявления, получены значения  $t_e$  и прослежена их связь с величиной  $\Delta n$ . Выяснены особенности перехода от ЖК с точкой  $t_o$  к ЖК с точкой  $t_e$  по мере роста  $\Delta n$ .*

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, температурные зависимости показателей преломления.

**DOI:** 10.18083/LCAppl.2018.2.53

**Е. М. Aver'yanov**

**TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE REFRACTIVE INDICES OF UNIAXIAL CALAMITIC LIQUID CRYSTALS WITH HIGH BIREFRINGENCE**

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia.  
E-mail: aver@iph.krasn.ru

*The temperature dependences of the refractive indices  $n_j(t)$  and the values  $\langle n(t) \rangle = (n_{||} + 2n_{\perp})/3$ ,  $\bar{n}(t) = \bar{\varepsilon}^{1/2}$ ,  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{||} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ ,  $\varepsilon_j = n_j^2$  for the light waves polarized along ( $j = ||$ ) and across ( $j = \perp$ ) the director in uniaxial calamitic liquid crystals (LCs) were studied within the microscopic approach with taking into account the anisotropy of the local-field tensor  $f_j(t) = 1 + L_j(t)[\varepsilon_j(t) - 1]$  and the Lorentz tensor  $L_j(t)$ . The known negative derivatives  $\langle n(t) \rangle' = d\langle n(t) \rangle / dt$ ,  $\bar{n}'$  and the point  $t_o$  of minimum at the dependence  $n_{\perp}(t)$  for calamite LCs were shown to correspond to small and medium values of the birefringence  $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$ . For LCs with high values of  $\Delta n$  and components  $L_{\perp}$  exceeding the threshold value  $L_{\perp e}$  two new effects were predicted: positive derivatives  $\langle n \rangle'$ ,  $\bar{n}'$  and the presence of the point  $t_e$  of maximum at the dependence  $n_{||}(t)$ . For a number of nematics with high values of  $\Delta n$  the components  $L_j(t)$  were determined, the presence of the predicted effects and the conditions for their manifestation were confirmed, the values  $t_e$  were obtained and their connection with the magnitude  $\Delta n$  were established. The features of the transition from LCs with point  $t_o$  to LCs with point  $t_e$  under gradual increase in  $\Delta n$  were cleared up.*

**Key words:** liquid crystals, temperature dependences of the refractive indices.

## Введение

Оптимизация параметров жидких кристаллов (ЖК) в известных областях их практического использования и расширение горизонта новых возможностей требуют понимания молекулярной природы известных и выяснения новых свойств этих объектов. В данном аспекте актуальна связь оптических свойств ЖК со свойствами молекул, их структурной упорядоченностью и межмолекулярными взаимодействиями, поскольку оптический отклик этих объектов на изменение термодинамических условий и внешние воздействия лежит в основе современных практических применений ЖК. В большей степени это относится к величине и температурной зависимости  $n_j(t)$  показателей преломления одноосных каламитных ЖК (нематиков, холестериков, смектиков) для световых волн, поляризованных вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) оптической оси.

Для ЖК с малым и средним двупреломлением  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , которые исследовались до сих пор, были экспериментально установлены: основные особенности изменения  $n_j(t)$  и  $\Delta n(t)$  в пределах одноосных фаз и при переходах между ними [1–3]; близкие к линейным температурные зависимости величин  $\langle n(t) \rangle = (n_{\parallel} + 2n_{\perp})/3$  [4–8],  $\bar{n}(t) = \bar{\epsilon}^{1/2}$  [9, 10] и  $\bar{\epsilon}(t) = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$  [7], где  $\epsilon_j = n_j^2$ ; отрицательный знак производных  $\langle n' \rangle = d\langle n(t) \rangle/dt$ ,  $\bar{n}'$  и  $\bar{\epsilon}'$ ; наличие точки  $t_0$  минимума на зависимости  $n_{\perp}(t)$  для ЖК с малыми значениями  $\Delta n(t_0)$  [1–3, 7, 8, 11, 12]. В рамках феноменологического подхода были теоретически установлены: связь разности  $t_{NI} - t_0$  ( $t_{NI}$  – температура перехода нематик – изотропная жидкость) с величиной  $\Delta n(t_0)$  и анизотропией молекулярной поляризуемости  $\Delta\gamma$ ; связь между производными  $\langle n' \rangle$ ,  $\bar{n}'$ ,  $\bar{\epsilon}'$  и значениями  $n_j$ ,  $\bar{n}$  в точке  $t_0$  [13]; снижение разности  $t_{NI} - t_0$  и производных  $\langle n' \rangle$ ,  $\bar{n}'$ ,  $\bar{\epsilon}'$  в точке  $t_0$  с ростом длины световой волны  $\lambda$  в видимой области прозрачности ЖК при нормальной дисперсии  $n_j(\lambda)$  [14, 15]. Это позволяет варьировать положение  $t_0$  и технические параметры ЖК-устройств за счет изменения молекулярных свойств.

В последнее время расширение ассортимента устройств фотоники на основе ЖК и совершенствование характеристик известных устройств данного типа поставило на повестку дня разработку ЖК-материалов с высокими значениями

$\Delta n$  (см. обзор [16]). Сейчас известно большое число одноосных каламитных ЖК данного типа с известными значениями  $n_j(t, \lambda)$  (см. [17–22] и ссылки там). Цели настоящей работы: постановка вопроса о качественных отличиях одноосных каламитных ЖК с высокими значениями  $\Delta n$  от ЖК с малыми и средними значениями  $\Delta n$  в отношении характера зависимостей  $n_j(t)$ ,  $\langle n(t) \rangle$ ,  $\bar{n}(t)$ ,  $\bar{\epsilon}(t)$  и знака производных  $\langle n' \rangle$ ,  $\bar{n}'$ ,  $\bar{\epsilon}'$ ; демонстрация этих отличий и их объяснение в рамках микроскопического подхода [23], а также их описание в рамках феномено-логического подхода [13–15]. Подчеркнем, что эти аспекты не обсуждались и не отмечались авторами работ [16–22] и цитированных там источников.

## Результаты и обсуждение

*Микроскопический анализ зависимостей  $n_j(t)$ .*

Рассмотрим одноосный каламитный ЖК, состоящий из одноосных молекул. В области прозрачности компоненты  $\epsilon_j$  тензора диэлектрической проницаемости ЖК связаны с усредненными по молекулярному ансамблю компонентами  $\gamma_j$  тензора молекулярной поляризуемости соотношением [23]

$$\epsilon_j(t) - 1 = 4\pi N(t) f_j(t) \gamma_j(t). \quad (1)$$

Здесь  $N(t) = N_A \rho(t) / M$  – число молекул в единице объема ЖК,  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho(t)$  – плотность ЖК,  $M$  – молекулярный вес. Компоненты

$$f_j(t) = 1 + L_j(t) [\epsilon_j(t) - 1] \quad (2)$$

тензора локального поля связывают локальное поле  $E_j^{(l)}(\omega) = f_j(\omega) E_j(\omega)$  световой волны, действующее на молекулу, с макроскопическим полем  $E_j(\omega)$  световой волны в ЖК. Из (2) следует выражение

$$f_j' = L_j' (\epsilon_j - 1) + \epsilon_j' (f_j - 1) / (\epsilon_j - 1). \quad (3)$$

Взяв логарифмическую производную по температуре от обеих частей формулы (1) и использование выражения (3) дает соотношение

$$\epsilon_j' = f_j' (\epsilon_j - 1) [\rho' / \rho + \gamma_j' / \gamma_j + L_j' (\epsilon_j - 1) / f_j]. \quad (4)$$

Для одноосных фаз ЖК выполняется  $\rho' < 0$ .

Компоненты тензора Лорентца  $L_j$  ( $L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1$ ) зависят от температуры ЖК из-за их связи [23]

$$L_{\parallel}(t) = 1/3 + 2\tau_0 S(t), \quad L_{\perp}(t) = 1/3 - \tau_0 S(t) \quad (5)$$

с параметром ориентационного порядка молекул  $S(t) = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$  [24], где  $\theta$  – угол между длинной осью молекулы и директором ЖК, скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по молекулярному ансамблю. Для одноосных каламитных ЖК величина

$\tau_0 = \tau(T = 0 \text{ К}, S = 1)$  подчиняется ограничениям  $\tau_0 < 0$ ,  $\max(|\tau_0|) \leq 1/6$  [23, 25, 26]. Температура  $T(t)$  относится к шкале Кельвина (Цельсия). С учетом (5) имеем

$$L_{\parallel}' = -2|\tau_0|S', \quad L_{\perp}' = |\tau_0|S'. \quad (6)$$

Для одноосных фаз ЖК выполняется  $S' < 0$ , в соответствии с чем  $L_{\parallel}' > 0$  и  $L_{\perp}' < 0$ . Это отвечает экспериментальным зависимостям  $L_j(t)$  [23, 27, 28].

Компоненты  $\gamma_j(t)$  даются выражением

$$\gamma_j(t) = \bar{\gamma}(t) + c_j \Delta\gamma(t) S(t) \quad (7)$$

с коэффициентами  $c_{\parallel} = 2/3$ ,  $c_{\perp} = -1/3$ . Среднее значение  $\bar{\gamma} = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$  и анизотропия  $\Delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$  молекулярной поляризуемости зависят от продольной ( $\gamma_{\parallel}$ ) и поперечной ( $\gamma_{\perp}$ ) компонент поляризуемости. Зависимости  $\bar{\gamma}(t)$ ,  $\Delta\gamma(t)$  обусловлены изменением плотности упаковки молекул, их ориентационной упорядоченности и межмолекулярных взаимодействий с изменением температуры и фазового состояния ЖК [27–30]. В общем случае производные  $\Gamma' = d\Gamma/dt$  от величин  $\Gamma \{ \bar{\gamma}, \Delta\gamma \}$  представимы в следующей форме

$$\Gamma' = (\partial\Gamma/\partial t)_S + (\partial\Gamma/\partial S)_S S'. \quad (8)$$

В соответствии с экспериментом [27–30], слагаемым  $(\partial\Gamma/\partial t)_S$  можно пренебречь, поскольку зависимость  $\Gamma(t)$  обусловлена изменением  $S(t)$  вследствие связи [28,29]

$$\Gamma(S) = \Gamma_0(\lambda) + \sum_{k \geq 2} \Gamma_k(\lambda) S^k. \quad (9)$$

Величина  $\Gamma_0(\lambda)$  совпадает со значением  $\Gamma_i(\lambda)$  в изотропной фазе, для которой зависимость  $\bar{\gamma}_i(t)$  очень слабая вследствие высокоточного эмпирического соотношения [23]

$$\frac{4\pi N_A}{3M} \bar{\gamma}_i(t) = \frac{\varepsilon_i - 1}{\rho_i(\varepsilon_i + 2)} \approx const. \quad (10)$$

Здесь  $\varepsilon_i = n_i^2$ ,  $n_i(t)$  и  $\rho_i(t)$  – показатель преломления и плотность изотропной фазы ЖК. В формуле (9) определяющий вклад в изменение  $\Gamma(S)$  дает слагаемое  $\propto S^2$ , ограничиваясь которым имеем

$$\Gamma' = 2(\Gamma - \Gamma_0)S'/S. \quad (11)$$

С учетом этого производная  $\gamma_j'$  принимает вид

$$\gamma_j' = c_j S' \Delta\gamma [1 + 2(\Delta\gamma - \Delta\gamma_0)/\Delta\gamma + 2(\bar{\gamma} - \bar{\gamma}_0)/(c_j S \Delta\gamma)]. \quad (12)$$

Для большого числа ЖК [27–30] сумма дробных слагаемых в квадратных скобках (12) много меньше единицы, с учетом чего можно принять

$$\gamma_{\parallel}' = 2S' \Delta\gamma/3, \quad \gamma_{\perp}' = -S' \Delta\gamma/3. \quad (13)$$

Для анализа зависимостей  $n_j(t)$ ,  $\langle n(t) \rangle$ ,  $\bar{n}(t)$ ,  $\bar{\varepsilon}(t)$  и знака производных  $\langle n \rangle'$ ,  $\bar{n}'$ ,  $\bar{\varepsilon}'$  выражения (4), (6), (13) дополним соотношением

$$\bar{\varepsilon}(t) = \langle n(t) \rangle^2 + (2/9)[\Delta n(t)]^2. \quad (14)$$

Наличие точки  $t_0$  минимума функции  $n_{\perp}(t)$  и характер зависимостей  $\langle n(t) \rangle$ ,  $\bar{n}(t)$ . С учетом (6), (13) преобразуем формулу (4) к виду

$$\varepsilon_{\perp}' = f_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - 1)[\rho'/\rho + S'|\tau_0|(\varepsilon_{\perp} - 1)/f_{\perp} - S' \Delta\gamma/(3\gamma_{\perp})]. \quad (15)$$

В квадратных скобках (15) два первые слагаемые отрицательны, а третье положительно и возможна их взаимная компенсация в точке  $t_0$  с  $\varepsilon_{\perp}'(t_0) = 0$ . При этом должно выполняться соотношение

$$\rho'/\rho = [S'/(3Sf_{\perp})] \{ S \Delta\gamma f_{\perp}/\gamma_{\perp} - 3S|\tau_0|(\varepsilon_{\perp} - 1) \}. \quad (16)$$

Одинаковый знак производных  $\rho'$ ,  $S'$  диктует условие  $\{ \dots \}_0 > 0$ . Учтем связь  $S \Delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$  и используем обозначения  $\alpha_j = \varepsilon_j - 1$ ,  $\Delta\alpha = \Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ ,  $x = S|\tau_0| = L_{\perp} - 1/3$ . С учетом формул (1), (2), (5) неравенство  $\{ \dots \}_0 > 0$  преобразуется в следующее

$$x^2 + 4x\Delta\alpha/(9\alpha_{\parallel}\alpha_{\perp}) + \Delta\alpha(3 + \alpha_{\perp})/(27\alpha_{\parallel}\alpha_{\perp}^2) > 0. \quad (17)$$

Оно выполняется при  $x(t_0) \geq 0$ , или  $L_{\perp}(t_0) \geq 1/3$ , и не критично к знаку анизотропии  $\Delta f(t_0) = f_{\parallel} - f_{\perp}$ . Действительно, точка  $t_0$  наблюдается в ЖК с низкими значениями  $(L_{\perp} - 1/3)$  при  $\Delta f > 0$  [12, 13] и в ЖК с достаточно высокими значениями  $(L_{\perp} - 1/3)$  при  $\Delta f < 0$  [15, 30].

Наличие  $t_0$  в основном обусловлено конкуренцией первого и третьего слагаемых в (15), а второе дает поправку к зависимости  $\rho'(t)$ . Это подтверждает предположение [2, 3] о конкуренции зависимостей  $\rho(t)$  и  $S(t)$  как причине появления точки  $t_0$ . При  $\rho'(t) \approx const$  низким значениям  $\Delta\gamma$  отвечают более высокие значения  $S'(t_0)$ , чему соответствует рост  $t_0$  и приближение к  $t_{NI}$ . Это согласуется с экспериментом [3, 7, 8, 13]. Для фиксированного ЖК более высоким значениям  $\lambda$  отвечают более низкие значения  $\Delta\gamma(\lambda)$  и более высокие величины  $t_0(\lambda)$ , что также соответствует эксперименту [1, 2, 14].

Для выяснения ограничений на  $t_0$  используем аппроксимации

$$\Delta n(T) = \Delta n_0(1 - T/T_1)^{\beta}, \quad \langle n(t) \rangle = B_0 + B_1 t \quad (18)$$

с подгоночными параметрами  $\Delta n_0 = \Delta n(T = 0 \text{ К})$ ,  $T_1 > T_{NI}$ ,  $\beta$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ , которые определяются методом наименьших квадратов. Поскольку  $n_{\perp} = \langle n \rangle - \Delta n/3$ , значению  $t_0$  отвечает связь

$$B_1 = \langle n \rangle'(t_0) = \Delta n'(t_0)/3. \quad (19)$$

Формуле (18) соответствует производная

$$\Delta n'(T) = -\beta \Delta n(T)/(T_1 - T). \quad (20)$$

При всех температурах  $\Delta n'(T) < 0$  и точка  $T_0$  возможна при  $B_1 < 0$ . Из (19) с учетом (20) следует

$$T_1 - T_0 = \beta \Delta n(T_0)/(3|B_1|). \quad (21)$$

Минимальное значение  $T_0 = 0$  К отвечает минимальной величине

$$|B_{10}| = \beta \Delta n_0/(3T_1), \quad (22)$$

которая определяется параметрами функции  $\Delta n(T)$ . Для наличия точки  $T_0 > 0$  К необходимо выполнение неравенств  $B_1 < B_{10} < 0$ .

Зависимость  $\bar{n}(t)$  часто аппроксимируют функцией

$$\bar{n}(t) = b_0 + b_1 t \quad (23)$$

с коэффициентами, определяемыми методом наименьших квадратов. В действительности при достаточно точном выполнении (18) функция  $\bar{n}(t) = \langle n \rangle [1 + 2(\Delta n)^2/(9\langle n \rangle^2)]^{1/2}$  выпукла вверх (особенно в нематической фазе вблизи  $t_{N1}$ ) за счет слагаемого  $\propto (\Delta n)^2$  в подкоренном выражении. Это, в частности, видно на рисунках работы [9]. Дифференцирование обеих частей формулы (14) по температуре и учет формулы (20) дает связь

$$\bar{n} \bar{n}' = \langle n \rangle \langle n \rangle' - 2\beta(\Delta n)^2/[9(t_1 - t)]. \quad (24)$$

При  $\langle n \rangle' = B_1 < 0$  выполняются неравенства  $b_1 < B_1$  и  $|b_1| > |B_1|$ . При выполнении соотношения

$$|\bar{n}'(t_n)| = 2\beta[\Delta n(t_n)]^2/[9\bar{n}(t_n)(t_1 - t_n)] \quad (25)$$

в некоторой точке  $t_n$  возможно  $\langle n \rangle'(t_n) = 0$ .

Наличие точки  $t_e$  максимума функции  $n_{||}(t)$  и характер зависимостей  $\langle n(t) \rangle$ ,  $\bar{n}(t)$ . С учетом (6), (13) преобразуем формулу (4) к виду

$$\varepsilon_{||}' = f_{||}(\varepsilon_{||} - 1)[\rho'/\rho + 2S'\Delta\gamma/(3\gamma_{||}) - 2S'|\tau_0|(\varepsilon_{||} - 1)/f_{||}]. \quad (26)$$

Здесь в квадратных скобках два первые слагаемые отрицательны, а третье положительно. Их взаимная компенсация в точке  $t_e$  дает  $\varepsilon_{||}'(t_e) = n_{||}'(t_e) = 0$ . Это возможно при достаточно высоких значениях  $|\tau_0|$  ( $L_{\perp}$ ),  $\varepsilon_{||}$ ,  $\gamma_{||}$  и достаточно низких значениях  $f_{||}$ ,  $\Delta\gamma$ . Условие  $\varepsilon_{||}'(t_e) = 0$  аналогично соотношению

$$\rho'/\rho = [2S'/(3Sf_{||})]\{3S|\tau_0|(\varepsilon_{||} - 1) - S\Delta\gamma f_{||}/\gamma_{||}\}_e \quad (27)$$

при  $\{\dots\}_e > 0$ . С учетом параметров, входящих в (17), и формул (1), (2), (5) неравенство  $\{\dots\}_e > 0$  эквивалентно следующему

$$x^2 + 5x\Delta\alpha/(9\alpha_{||}\alpha_{\perp}) - \Delta\alpha(3 + \alpha_{||})/(27\alpha_{||}^2\alpha_{\perp}) > 0. \quad (28)$$

Оно выполняется при  $L_{\perp} > L_{\perp e}$ , где

$$L_{\perp e}(\alpha_j) = 1/3 + [5\Delta\alpha/(18\alpha_{||}\alpha_{\perp})]\{[1 + 12\alpha_{\perp}(3 + \alpha_{||})/(25\Delta\alpha)]^{1/2} - 1\}. \quad (29)$$

Для дальнейшего анализа введем параметр  $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$ , где  $Q = \Delta\varepsilon/(\bar{\varepsilon} - 1)$ . Переходя в (29) от величин  $\alpha_j$  к переменным  $Q$ ,  $\bar{\varepsilon}$  и используя связь  $Q = 3(3L_{\perp k} - 1)/(2 - 3L_{\perp k})$ , получаем функцию

$$L_{\perp e}(u, \bar{\varepsilon}) = 1/3 + \frac{5(3u-1)(2-3u)}{54u(1-2u)(\bar{\varepsilon}-1)} \times \left\{ \left[ 1 + \frac{36(1-2u)[2+u(\bar{\varepsilon}-4)]}{25(3u-1)(2-3u)} \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (30)$$

где для компактной записи принято  $L_{\perp k} = u$ . Для одноосных сред различной природы зависимость экспериментальных значений  $L_{\perp}(t)$  от химических свойств структурных единиц, образующих эти среды, характеризует параметр  $\eta(t) = \langle L_{\perp k}(\lambda_{q,t}) \rangle_q$  [26], полученный усреднением  $\langle \dots \rangle_q$  величин  $L_{\perp k}(\lambda_{q,t})$  по дискретному набору значений  $\lambda_{1-p}$ , при которых показатели преломления  $n_j(\lambda_{q,t})$  в видимой области прозрачности данной среды используются для определения  $L_{\perp}(t)$  [25]. При заданном  $t$  параметры  $\eta(t)$  и  $L_{\perp k}(t, \lambda_q)$  различаются незначительно. Для сред с  $\Delta\varepsilon > 0$  корреляция  $L_{\perp}(\eta)$  аппроксимируется функцией [26]

$$L_{\perp}(\eta) = \eta + (\eta - 1/3)(0,5 - \eta)(33,617 - 56,337\eta). \quad (31)$$

Зависимости (30), (31) показаны на рис. 1.

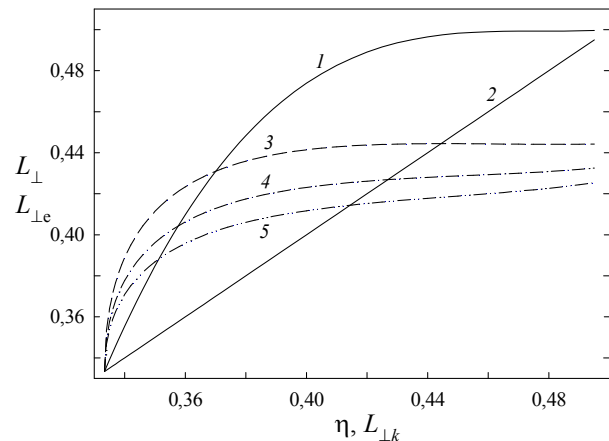


Рис. 1. Зависимости (31) (1),  $L_{\perp} = L_{\perp k}$  (2) и (30) при  $u = L_{\perp k}$  для  $\bar{\varepsilon} = 2,5$  (3), 3 (4) и 3,5 (5)

Fig. 1. Dependences (31) (1),  $L_{\perp} = L_{\perp k}$  (2) and (30) with  $u = L_{\perp k}$  for  $\bar{\varepsilon} = 2,5$  (3), 3 (4) and 3,5 (5)

Из него следует, что точка  $t_e$  возможна при значениях  $\eta(t_e)$  и  $L_{\perp k}(t_e)$ , для которых выполняется условие  $L_{\perp}(\eta) > L_{\perp e}(L_{\perp k}, \bar{\varepsilon})$ , причем в области  $\eta > 0,38$  зависимость  $L_{\perp e}(L_{\perp k})$  слабая и значения  $L_{\perp e}$  снижаются с ростом  $\bar{\varepsilon}(t_e)$ . В области высоких значений  $\eta$  и  $L_{\perp k}$  неравенство  $L_{\perp} > L_{\perp e}$  возможно как при  $L_{\perp} > L_{\perp k} > L_{\perp e}$  с  $\Delta f(t_e) < 0$ , так и при  $L_{\perp k} > L_{\perp} > L_{\perp e}$

с  $\Delta f(t_e) > 0$ . При фиксированной температуре ЖК переход от  $L_{\perp} > L_{\perp k}(\lambda)$  к  $L_{\perp k}(\lambda) > L_{\perp}$  возможен с ростом  $L_{\perp k}(\lambda)$  при снижении  $\lambda$  и переходе через точку  $\lambda_0$  изотропизации  $\Delta f(\lambda_0) = 0$  при  $L_{\perp} = L_{\perp k}(\lambda_0)$  [23].

Поскольку  $n_{\parallel} = \langle n \rangle + 2\Delta n/3$ , значению  $t_e$  отвечает связь

$$B_1 = \langle n \rangle'(t_e) = -2\Delta n'(t_e)/3. \quad (32)$$

Точка  $t_e$  возможна при  $B_1 > 0$ . Отсюда с учетом (20) получаем

$$T_1 - T_e = 2\beta\Delta n(T_e)/(3B_1). \quad (33)$$

Сравнение этой формулы с (21) показывает, что при близких по абсолютной величине значениях  $B_1$  и параметрах  $\beta$  вследствие  $\Delta n(T_e) > \Delta n(T_0)$  величины  $T_1 - T_e$  значительно больше типичных значений  $T_1 - T_0$  [1–3, 7, 8, 11–15]. Минимальное значение  $T_e = 0$  К отвечает минимальной величине

$$B_{1e} = 2\beta\Delta n_0/(3T_1). \quad (34)$$

Для наличия точки  $T_e > 0$  К необходимо выполнение неравенств  $B_1 > B_{1e} > 0$ . Подстановка  $\Delta n(T_e)$  из (18) в (33) дает выражение

$$T_1 - T_e = T_1 \left[ \frac{2\beta\Delta n_0}{3B_1 T_1} \right]^{1/(1-\beta)}. \quad (35)$$

По мере роста  $\lambda$  в видимой области прозрачности ЖК при малом изменении  $T_1$ ,  $\beta$ ,  $B_1$  и заметном снижении  $\Delta n_0$  следует ожидать снижения  $t_1 - t_e$  и повышения  $t_e(\lambda)$  аналогично повышению  $t_0(\lambda)$  [14].

В окрестности  $t_e$  зависимость  $n_{\parallel}(t)$  имеет вид  $n_{\parallel}(t) = n_{\parallel}(t_e) + \kappa_2(t - t_e)^2 + \kappa_3(t - t_e)^3 + \dots$  (36)

Из-за больших значений  $t_1 - t_e$  коэффициенты

$$\kappa_2 = -B_1(1 - \beta)/[2(t_1 - t_e)], \quad \kappa_3 = \kappa_2(2 - \beta)/[3(t_1 - t_e)] \quad (37)$$

малы и в широкой окрестности точки  $t_e$  зависимость  $n_{\parallel}(t)$  слабая.

В соответствии с формулой (24), при  $\langle n \rangle' = B_1 > 0$  имеем  $b_1 < B_1$ . При выполнении соотношения

$$\langle n \rangle'(t_e) = 2\beta[\Delta n(t_e)]^2/[9\langle n(t_e) \rangle(t_1 - t_e)] \quad (38)$$

в некоторой точке  $t_e$  возможно равенство  $\bar{n}'(t_e) = \bar{\epsilon}'(t_e) = 0$ . При неизменных параметрах формул (18) в области температур, включающих значения  $t_e$  и  $t_e$ , из (38) с учетом (33) следует связь

$$t_1 - t_e = (t_1 - t_e)[\Delta n(t_e)]^2/[3\Delta n(t_e)\langle n(t_e) \rangle] \quad (39)$$

и  $(t_1 - t_e) \ll (t_1 - t_e)$ . Для микроскопического анализа функции  $\bar{\epsilon}'(t)$  использование формул (15), (26) дает выражение

$$3\bar{\epsilon}' = (\rho'/\rho)[f_{\parallel}(\epsilon_{\parallel} - 1) + 2f_{\perp}(\epsilon_{\perp} - 1)] - 2S' \{ |\tau_0| [(\epsilon_{\parallel} - 1)^2 - (\epsilon_{\perp} - 1)^2] + (\Delta\gamma/3)[f_{\perp}(\epsilon_{\perp} - 1)/\gamma_{\perp} - f_{\parallel}(\epsilon_{\parallel} - 1)/\gamma_{\parallel}] \}. \quad (40)$$

Знак функции  $\bar{\epsilon}'(t)$  определяется конкуренцией

отрицательного слагаемого  $\alpha\rho'$  и положительного слагаемого  $\alpha S'$ , относительный вклад которых зависит от анизотропии компонент  $\epsilon_j$ ,  $L_j$  и  $f_i$ . Условие  $\bar{\epsilon}'(t_e) = 0$  эквивалентно соотношению

$$(\rho'/\rho)[f_{\parallel}(\epsilon_{\parallel} - 1) + 2f_{\perp}(\epsilon_{\perp} - 1)] = [2S'/(3S)]\{3S|\tau_0|[(\epsilon_{\parallel} - 1)^2 - (\epsilon_{\perp} - 1)^2] + S\Delta\gamma[f_{\perp}(\epsilon_{\perp} - 1)/\gamma_{\perp} - f_{\parallel}(\epsilon_{\parallel} - 1)/\gamma_{\parallel}]\}_{\epsilon}. \quad (41)$$

Положительный коэффициент при  $\rho'$  требует выполнения условия  $\{\dots\}_{\epsilon} > 0$ . С учетом параметров, входящих в (17), и формул (1), (2), (5) неравенство  $\{\dots\}_{\epsilon} > 0$  эквивалентно требованию

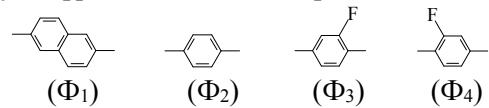
$$3xf_{\perp}(\alpha_{\parallel}^2 - \alpha_{\perp}^2) + (\Delta\alpha + 3x\alpha_{\parallel}\alpha_{\perp})(f_{\perp}^2 - f_{\parallel}^2) > 0. \quad (42)$$

Подстановка сюда выражений для  $f_j(\alpha_j, x)$  дает полином третьей степени относительно  $x$ . Его анализ будет проведен в другом месте. Пока же отметим, что условие (42) выполняется для всех известных одноосных ЖК с  $\Delta\epsilon > 0$  и экспериментальными значениями  $L_{\perp}(t)$ , которые в видимой области прозрачности удовлетворяют соотношениям  $L_{\perp} > L_{\perp k}(\lambda)$  и  $f_{\perp} > f_{\parallel}$  [23, 25–30]. Таким образом, наличие точки  $t_e$  возможно для ЖК при условиях  $B_1(\lambda) > 0$  и  $L_{\perp} > L_{\perp k}(\lambda)$ . Перейдем к экспериментальной проверке предсказанных эффектов.

**Объекты исследования.** Среди известных ЖК с высокими значениями  $\Delta n(t, \lambda)$  были выбраны указанные ниже нематерики, для которых имеются достаточно точные табличные или графические значения  $n_j(t, \lambda_q)$  для дискретного набора величин  $\lambda_q$  в видимой области.

$H_7C_3O-\Phi_1-C\equiv C-C\equiv C-\Phi_1-OC_3H_7$ ,	<b>1</b>
$H_{13}C_6O-\Phi_1-C\equiv C-C\equiv C-\Phi_1-OC_6H_{13}$ ,	<b>2</b>
$H_{19}C_9O-\Phi_1-C\equiv C-C\equiv C-\Phi_1-OC_9H_{19}$ ,	<b>3</b>
$H_{25}C_{12}O-\Phi_1-C\equiv C-C\equiv C-\Phi_1-OC_{12}H_{25}$ ,	<b>4</b>
$H_{13}C_6O-\Phi_2-C\equiv C-C\equiv C-\Phi_2-OC_6H_{13}$ ,	<b>5</b>
$H_{13}C_6O-\Phi_2-C\equiv C-\Phi_3-C\equiv C-\Phi_2-OC_6H_{13}$ ,	<b>6</b>
$H_{13}C_6O-\Phi_4-C\equiv C-\Phi_3-C\equiv C-\Phi_3-OC_6H_{13}$ ,	<b>7</b>
$H_{13}C_6S-\Phi_2-C\equiv C-\Phi_3-C\equiv C-\Phi_2-SC_6H_{13}$ ,	<b>8</b>
$H_3CS-\Phi_2-C\equiv C-\Phi_2-C\equiv C-\Phi_2-SCH_3$ ,	<b>9</b>
$H_3CS-\Phi_2-C\equiv C-\Phi_2-C\equiv C-\Phi_2-CN$ ,	<b>10</b>
$H_3CS-\Phi_2-C\equiv C-\Phi_2-C\equiv C-\Phi_2-NCS$ .	<b>11</b>

Формулы фрагментов  $\Phi_1-\Phi_4$  приведены ниже.



Молекулы данных ЖК имеют длинные и жесткие линейные остовы, все фрагменты которых и концевые

группы связаны цепью  $\pi$ -электронного сопряжения. Это обеспечивает высокие значения  $S$ ,  $\gamma_{\parallel}$ ,  $\Delta\gamma$  и  $\Delta n \propto S\Delta\gamma$ . Удлинение концевых цепей в ряду гомологов **1–4** и замена циклических фрагментов при переходе от **2** к **5** сопровождаются изменением средней плотности упаковки молекул, оказывающей влияние на значения  $S$ ,  $\gamma_{\parallel}$ ,  $\Delta\gamma$ , величины  $n_j$  и зависимости  $n_j(t)$ . Латеральное замещение фенильных колец в остовах ЖК **6–8** атомами фтора изменяет плотность латеральной упаковки молекул, температуру  $t_{NI}$  и значения  $n_j$  без заметного изменения  $\Delta n$ . Варьирование полярных терминальных групп в молекулах **9–11** влияет на их способность к образованию ассоциатов в нематической фазе [16]. Представляет интерес проявление всех этих факторов в рассмотренных выше особенностях изменения  $n_j(t)$ .

*Анизотропия локального поля в ЖК 1–5.* Как показано выше, анизотропия компонент  $L_j(t)$  играет решающую роль в особенностях изменения  $n_j(t)$  для ЖК с высокими значениями  $\Delta n$ . Известные экспериментальные значения  $L_j$  для ЖК данного типа относятся к нематической фазе сопряженных полимеров [26]. Для низкомолекулярных нематиков **1–5** здесь компоненты  $L_j$  определены методом [25]. Использовались параметры

$$r_0 = \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon}-1)}{3(3+Q)(\bar{\varepsilon}+2)}, \quad b = \frac{3(\bar{\varepsilon}-1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon}+2)} - r_0,$$

$$b_1 = \frac{2r_0Q^2}{(3-Q)(3+2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6+Q)/Q]^2, \quad (43)$$

которые зависят от температуры  $t$  и  $\lambda$ . Искомое значение  $L_{\perp}$  дается выражением

$$L_{\perp}(t) = L_{\perp k}(\lambda, t) - (\bar{\varepsilon} + 2) \times \{ (b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \} / [12(\bar{\varepsilon} - 1)]. \quad (44)$$

Функция  $b(\lambda, t)$  зависит от неизвестной функции  $N(t)\bar{\gamma}(\lambda, T)$ . При известных значениях  $n_j(\lambda_q, t)$  ( $q = 1 - p$ ) в видимой области функция  $b(\lambda, t)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_p$  аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, t) = a_0(t) + a_1(t)\lambda + \dots + a_m(t)\lambda^m. \quad (45)$$

Величина  $L_{\perp}(t)$  не зависит от  $\lambda$ . Поэтому фиксированному значению  $t$  отвечают  $m + 2$  неизвестных  $\{L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m\}$ . Они находятся из системы  $m + 2 = p$  уравнений (44), каждое из которых отвечает одному из значений  $\lambda_q$ .

Для ЖК **1–5** использовались значения  $\lambda_1 = 0,40$ ;  $\lambda_2 = 0,45$ ;  $\lambda_3 = 0,50$ ;  $\lambda_4 = 0,55$  и  $\lambda_5 = 0,65$  мкм. Для ЖК **1–4** экспериментальные значения  $n_j(\lambda_{2,4,5})$  приведены в табл. 2 работы [17] при реперных температурах  $t_{r1} = 210$  (**1**),  $t_{r2} = 150$  (**2**),  $t_{r3} = 145$  (**3**) и

$t_{r4} = 140$  (**4**). Значения  $t_{r(1-3)}$  ( $t_{r4}$ ) на  $10^\circ$  выше температуры кристаллизации нематических фаз ЖК **1–3** (температуры перехода нематик – смектик С для ЖК **4**). Величины  $n_j(\lambda_{1,3})$  при значениях  $t_{r(1-4)}$  для ЖК **1–4** получены из зависимостей  $n_j(\lambda)$  в области  $\lambda = 0,4-0,7$  мкм, представленных на рис. 4, *b* работы [17]. Для ЖК **5** величины  $n_j(\lambda_{1-5})$  при  $t_{r5} = 121$  °C получены из зависимостей  $n_j(\lambda)$  в интервале  $\lambda = 0,4-0,7$  мкм, представленных на рис. S3 (Electronic supplementary information) работы [18].

Для ЖК **1, 4** и **5** с более точными значениями  $n_j(\lambda_q)$  система пяти уравнений (44) имеет физические решения  $L_{\perp}^{(3)}(t_{r1}) = 0,478$ ;  $L_{\perp}^{(3)}(t_{r4}) = 0,465$  и  $L_{\perp}^{(3)}(t_{r5}) = 0,443$ . Для ЖК **2, 3** с менее точными значениями  $n_j(\lambda_q)$  система пяти уравнений (44) не имеет физических решений.

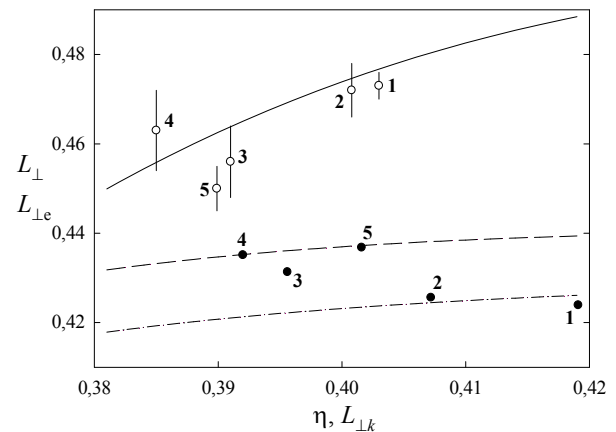


Рис. 2. Корреляции между значениями  $L_{\perp}(t_r)$  и  $L_{\perp k}(t_r, \lambda_4)$  (светлые символы), а также между значениями  $L_{\perp e}(\lambda_4)$  и  $L_{\perp k}(t_e, \lambda_4)$  (темные символы) при  $\lambda_4 = 0,55$  мкм для жидких кристаллов, указанных цифрами. Сплошная линия – расчет по формуле (31). Штриховая и штрих-пунктирная линии – расчет по формуле (30) при  $u = L_{\perp k}$  для  $\bar{\varepsilon} = 2,6$  и  $3,0$

Fig. 2. Correlations between values  $L_{\perp}(t_r)$  and  $L_{\perp k}(t_r, \lambda_4)$  (white symbols) as well as between values  $L_{\perp e}(\lambda_4)$  and  $L_{\perp k}(t_e, \lambda_4)$  (black symbols) at  $\lambda_4 = 0,55$   $\mu\text{m}$  for liquid crystals specified by numbers. The solid line was calculated by the equation (31). The dashed and dot-dashed lines were calculated by the equation (30) with  $u = L_{\perp k}$  for  $\bar{\varepsilon} = 2,5$  and  $3,0$  respectively

Однако для каждого из пяти возможных сочетаний по четыре значения  $\lambda_q$  из набора  $\lambda_{1-5}$  система четырех уравнений (44) имеет физическое решение  $L_{\perp}^{(2)}(t_r)$  для каждого из ЖК **1–5**. Поэтому в

качестве величин  $L_{\perp}(t_r)$  для этих ЖК приняты значения  $\{L_{\perp}^{(2)}(t_r)\}$ , усредненные по пяти значениям  $L_{\perp}^{(2)}(t_r)$ . Для ЖК 1, 4, 5 величины  $L_{\perp}^{(3)}(t_r)$  согласуются с  $\{L_{\perp}^{(2)}(t_r)\}$  в пределах точности определения последних, чего и следовало ожидать [25]. Корреляция между значениями  $L_{\perp}(t_r)$  и  $L_{\perp k}(t_r, \lambda_4)$  для ЖК 1–5 показана на рис. 2. Из него следует, что для гомологов 1–4 точки  $L_{\perp}(L_{\perp k})$  лежат в окрестности зависимости  $L_{\perp}(\eta)$ , даваемой формулой (31), что связано с близостью величин  $L_{\perp k}(t_r, \lambda_4)$  и  $\eta(t_r)$  для этих объектов. Рост  $L_{\perp}$  с укорочением концевых цепей молекул 1–4 подобен установленному ранее для нематиков и смектиков А со средними значениями  $\Delta n$  [30].

Анализ зависимостей  $n_f(t)$ ,  $\langle n(t) \rangle$ . В настоящей работе для ЖК 1–8 (9–11) использованы значения  $n_f(t)$  при  $\lambda = 0,55$  мкм (0,55 и 0,7 мкм), измеренные в режиме охлаждения нематической фазы. Для ЖК 1–4 (5) значения  $n_f(t)$  приведены на рис. 5 работы [17] (рис. 1 работы [19]). Для ЖК 6 и 7 (8) зависимости  $n_f(t)$  представлены на рис. 4 работы [20] (рис. 3, а работы [21]). Зависимости  $n_f(t)$  для ЖК 9–11 даны на рис. 3, а ( $\lambda = 0,55$  мкм) и 4, а ( $\lambda = 0,7$  мкм) работы [22]. Эти данные использовались здесь для получения зависимостей  $\Delta n(t)$ ,  $\langle n(t) \rangle$  и их аппроксимаций формулами (18) методом наименьших квадратов. Коэффициенты этих формул и другие величины представлены в таблице.

Из данных таблицы и рис. 2 следует, что для ЖК 1–5 выполняются неравенства  $t_e < t_r$  и  $L_{\perp}(t_e) > L_{\perp}(t_r) > L_{\perp e}$ , которые отвечают наличию точки  $t_e$  для этих объектов и условию  $B_1 > 0$ . Последнее видно для ЖК 4 на рис. 3, где экстраполированное из нематической фазы значение  $\langle n(t_{NI}) \rangle$  меньше величины  $n_i(t_{NI})$ , а функция  $n_i(t)$  убывает с ростом  $t > t_{NI}$ . Из таблицы следует, что по мере удлинения концевых цепей молекул в ряду 1–2–4 при близких значениях  $\beta$  монотонное снижение  $\Delta n_0$  и рост  $B_1$  приводят к монотонному снижению разности  $t_1 - t_e$  в соответствии с формулой (35). Монотонное снижение средней плотности упаковки молекул в ряду 1–2–3–4 сопровождается монотонным снижением величин  $n_f(t_e)$ ,  $B_0$ ,  $\bar{\epsilon}(t_e)$ ,  $L_{\perp k}(t_e)$  и ростом  $|\kappa_{2,3}|$ ,  $L_{\perp e}(t_e)$  при постоянстве  $t_e$ . То же наблюдается при снижении плотности латеральной упаковки молекул в ЖК с переходом от молекулы 6 к молекуле 7 с увеличением числа латерально-замещенных фенильных колец при одинаковой длине концевых цепей. И наоборот, переход от 8 к 9

Таблица. Оптические параметры указанных ЖК при  $\lambda = 0,55$  мкм (1–8, 9<sub>1</sub>–11<sub>1</sub>) и 0,7 мкм (9<sub>2</sub>–11<sub>2</sub>)

Table. Optical parameters of the specified liquid crystals at  $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$  (1–8, 9<sub>1</sub>–11<sub>1</sub>) and  $0,7 \mu\text{m}$  (9<sub>2</sub>–11<sub>2</sub>)

ЖК	$t_{NI}, ^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta n_0$	$\beta$	$t_1 - t_e, ^\circ\text{C}$
1	$t \geq 260$ decomp.	281,5	0,7962	0,2510	168,9
2	230,8	234,4	0,6941	0,2683	117,9
3	195,0	187,5	0,4775	0,1626	66,3
4	177,7	175,2	0,5072	0,2418	58,4
5	147,5	149,6	0,4774	0,1643	94,2
6	211,9	217,8	0,5898	0,2055	139,0
7	178,8	181,3	0,5491	0,2144	131,5
8	139,6	138,8	0,6800	0,1953	104,9
9 <sub>1</sub>	246,4	250,0	1,0340	0,2374	132,9
9 <sub>2</sub>		250,3	0,8804	0,2329	95,2
10 <sub>1</sub>	283,4	299,7	1,0801	0,2922	–
10 <sub>2</sub>		313,0	0,9009	0,3060	526,1
11 <sub>1</sub>	284,0	333,9	1,2876	0,4405	–
11 <sub>2</sub>		321,3	1,0280	0,3874	574,0
ЖК	$t_e, ^\circ\text{C}$	$B_0$	$B_1 \cdot 10^4, ^\circ\text{C}^{-1}$	$B_{1e} \cdot 10^4, ^\circ\text{C}^{-1}$	$-\kappa_2 \cdot 10^6, ^\circ\text{C}^{-2}$
1	112,6	1,6682	5,8533	2,4021	1,2979
2	116,6	1,6227	7,1179	3,1857	2,2089
3	121,2	1,5716	5,6967	1,3125	3,5981
4	116,8	1,5067	8,5567	1,8235	5,5585
5	55,4	1,5823	4,3394	1,2370	1,9259
6	78,8	1,6239	4,4851	1,6736	1,2818
7	49,8	1,5635	4,5746	1,7271	1,3663
8	34,3	1,6423	6,4756	2,1486	2,4911
9 <sub>1</sub>	117,1	1,6046	8,8923	3,1278	2,5507
9 <sub>2</sub>	154,4	1,4516	9,5991	2,6115	3,8383
10 <sub>1</sub>	–	1,8158	2,5032	3,6730	–
10 <sub>2</sub>	–213,1	1,6808	3,3798	3,1354	0,2229
11 <sub>1</sub>	–	1,7771	4,5208	6,2286	–
11 <sub>2</sub>	–252,7	1,6623	4,5631	4,4661	0,2435
ЖК	$n_{  }(t_e)$	$n_{\perp}(t_e)$	$\bar{\epsilon}(t_e)$	$L_{\perp k}(t_e)$	$L_{\perp e}$
1	2,1280	1,5372	3,0848	0,4192	0,4239
2	2,0184	1,5493	2,9582	0,4072	0,4256
3	1,8670	1,5246	2,7190	0,3956	0,4313
4	1,8132	1,5034	2,6027	0,3920	0,4351
5	1,8550	1,4820	2,6112	0,4016	0,4368
6	1,9627	1,5076	2,7993	0,4088	0,4308
7	1,8669	1,4460	2,5557	0,4100	0,4404
8	2,0113	1,4911	2,8307	0,4164	0,4307
9 <sub>1</sub>	2,2066	1,4587	3,0416	0,4364	0,4267
9 <sub>2</sub>	1,9951	1,4021	2,6374	0,4303	0,4386
10 <sub>2</sub>	2,5555	1,3839	2,9726	0,4497	0,4294
11 <sub>2</sub>	2,2231	1,2090	2,6219	0,4723	0,4400

с укорочением концевых цепей молекулы и упразднением латерального заместителя в центральном фенильном кольце молекулы сопровождается увеличением плотности упаковки молекул с существенным ростом значений  $t_{NI}$ ,  $t_e$ ,  $\Delta n_0$ ,  $\beta$ ,  $B_1$ ,  $n_{||}(t_e)$ ,  $\bar{\epsilon}(t_e)$ ,  $L_{\perp k}(t_e)$  при снижении  $n_{\perp}(t_e)$ ,  $L_{\perp e}(t_e)$ .

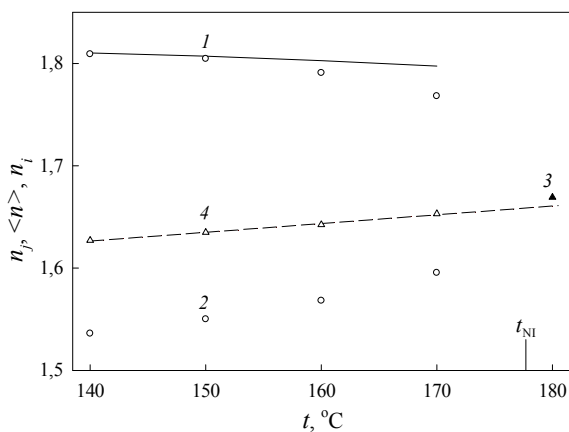


Рис. 3. Значения  $n_{||}$  (1),  $n_{\perp}$  (2),  $n_i$  (3) [17] и  $\langle n \rangle$  (4) для ЖК 4 при  $\lambda = 0,55$  мкм. Сплошная линия – расчет по формуле (36) при учете слагаемого  $\propto \kappa_2$ . Штриховая линия – интерполяция значений  $\langle n(t) \rangle$  формулой (18) и ее экстраполяция в область изотропной фазы

Fig. 3. The values  $n_{||}$  (1),  $n_{\perp}$  (2),  $n_i$  (3) [17] and  $\langle n \rangle$  (4) for liquid crystal 4 at  $\lambda = 0,55$   $\mu\text{m}$ . The solid line was calculated by the equation (36) with accounting for term  $\propto \kappa_2$ . The dashed line was obtained by the interpolation (18) with their extrapolation into the isotropic phase

Для ЖК 1–8 с умеренно высокими значениями  $\Delta n_0$  величины  $t_1 - t_e$  значительно больше типичных величин  $t_1 - t_0$  для ЖК с малыми и средними значениями  $\Delta n_0$ . Это подтверждает следствия формулы (33). Для ЖК 1–8 при типичных значениях  $t_1 - t_e \approx 100 - 170$  °C формула (36) хорошо описывает изменение  $n_{||}(t)$  в широком интервале температур при учете слагаемого  $\propto \kappa_2$ . Это видно на рис. 4 с плоской зависимостью  $n_{||}(t)$  для ЖК 2.

Переход к ЖК 9–11 с высокими значениями  $t_{NI}$  и рекордно большими величинами  $\Delta n_0$  даже в видимой области прозрачности сопровождается высокой чувствительностью параметров формул (18) к особенностям химической структуры молекул и дисперсии  $n_j(\lambda)$ . Для этих объектов с низколежащими длинноволновыми полосами электронного поглощения характерны высокие значения  $B_{1e}$  (34) и сильная дисперсия  $B_{1e}(\lambda)$  вследствие диспер-

сии  $\Delta n_0(\lambda)$ . Для ЖК 9 рекордно высокие значения  $B_1$  при  $\lambda = 0,55$  и  $0,7$  мкм удовлетворяют соотношению  $B_1 > B_{1e}$ , а величины  $t_1 - t_e$  и  $t_e$  близки к тем же для ЖК 1 и 2. Причем с ростом  $\lambda$  значение  $t_e(\lambda)$  для ЖК 9 возрастает, что следует из (35) с учетом постоянства  $\beta$  и  $T_1$  при снижении  $\Delta n_0$  и росте  $B_1$ .

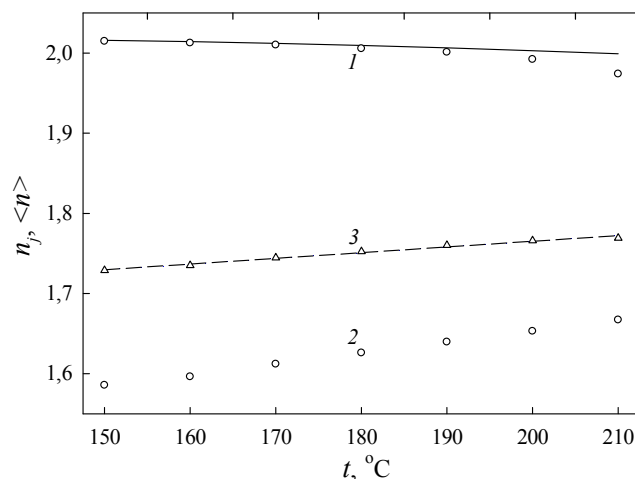


Рис. 4. Значения  $n_{||}$  (1),  $n_{\perp}$  (2) [17] и  $\langle n \rangle$  (3) для ЖК 2 при  $\lambda = 0,55$  мкм. Сплошная линия – расчет по формуле (36) при учете слагаемого  $\propto \kappa_2$ . Штриховая линия – интерполяция значений  $\langle n(t) \rangle$  формулой (18)

Fig. 4. The values  $n_{||}$  (1),  $n_{\perp}$  (2) [17] and  $\langle n \rangle$  (3) for liquid crystal 2 at  $\lambda = 0,55$   $\mu\text{m}$ . The solid line was calculated by the equation (36) with accounting for term  $\propto \kappa_2$ . The dashed line was obtained by the interpolation (18)

Для ЖК 10, 11 наличие точки  $T_e > 0$  К при  $\lambda = 0,7$  мкм соответствует неравенству  $B_1 > B_{1e}$ , тогда как при  $\lambda = 0,55$  мкм для этих объектов имеем  $B_1 < B_{1e}$  и точка  $T_e$  отсутствует. Таким образом, для ЖК 10, 11 рост  $\lambda$  индуцирует появление точки  $T_e(\lambda) > 0$  К.

При  $\lambda = 0,55$  мкм значение  $B_1$  для ЖК 10 минимально для обсуждаемых объектов. Это указывает на возможное наличие точки  $t_e$  с  $\bar{n}'(t_e) = 0$  в интервале аппроксимации (18). Действительно, зависимость  $\bar{n}(t)$  на рис. 5 имеет форму колокола, а численное решение уравнения (38) на массиве эквидистантных температурных точек дает  $t_e \approx 221$  °C. Использование величин  $n_j(t, \lambda)$  при  $\lambda_4 = 0,55$  и  $\lambda_6 = 0,7$  мкм [22] в системе двух уравнений (44) дало для ЖК 10 значения  $L_{\perp}(t) = L_{\perp}^{(0)}(t)$  и соотношения  $L_{\perp}(t) > L_{\perp k}(t, \lambda_{4(6)})$ ,  $f_{\perp}(t, \lambda_{4(6)}) > f_{||}(t, \lambda_{4(6)})$ . Они соответствуют требованию (42) и наличию точки  $t_e$  в пределах нематической фазы этого ЖК.



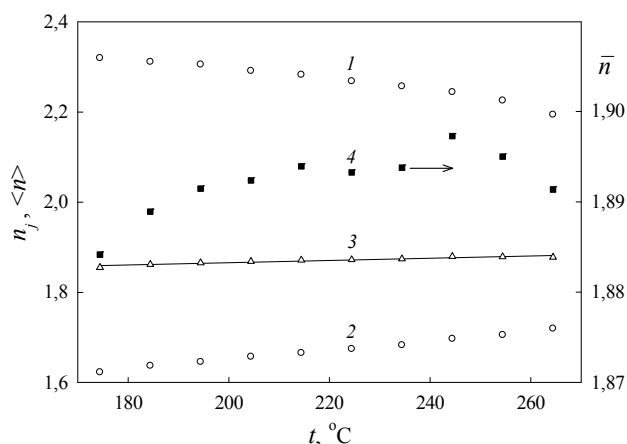


Рис. 5. Значения  $n_{||}$  (1),  $n_{\perp}$  (2) [22],  $\langle n \rangle$  (3) и  $\bar{n}$  (4) для ЖК **10** при  $\lambda = 0,55$  мкм. Сплошная линия – интерполяция значений  $\langle n(t) \rangle$  формулой (18)

Fig. 5. The values  $n_{||}$  (1),  $n_{\perp}$  (2) [22],  $\langle n \rangle$  (3) and  $\bar{n}$  (4) for liquid crystal **10** at  $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$ . The solid line was obtained by the interpolation (18)

Сценарий перехода от ЖК с точкой  $T_0$  к ЖК с точкой  $T_e$ . На основании известных особенностей ЖК с точкой  $T_0$  и установленных здесь особенностей ЖК с точкой  $T_e$  можно представить весьма упрощенный сценарий перехода от первых объектов ко вторым при постепенном росте  $\Delta n_0$  за счет изменения химической и электронной структур молекул при несущественном изменении  $\beta$ . Величина и знак коэффициента  $B_1$  определяются конкуренцией слагаемых в формулах (24), (40). При  $B_1 < 0$  для ЖК с малыми  $\Delta n_0$ ,  $\Delta \gamma$  и низкими  $L_{\perp}$  [23, 25, 26] разность  $T_{NI} - T_0$  мала и точка  $T_0$  лежит вблизи  $T_{NI}$  [1–3, 7, 8, 11–13]. С ростом  $\Delta n_0$ ,  $\Delta \gamma$  и  $L_{\perp}$  разность  $T_{NI} - T_0$  увеличивается и  $T_0$  смещается за пределы нематической фазы [14] или в область одноосных смектических фаз [2, 15]. Если рост  $\Delta n_0$  и  $|B_{10}|$  (22) приводит к нарушению неравенства  $|B_1| > |B_{10}|$ , то точка  $T_0 > 0$  К исчезает. Повышение  $\Delta n_0$  и  $\Delta \gamma$  при  $L_{\perp} > L_{\perp e}$  индуцирует смену знака коэффициента  $B_1$  и появление точки  $T_e$ . Дальнейший рост  $\Delta n_0$  снижает  $T_e$  и повышает  $B_{1e}$  (34), что приводит к исчезновению точки  $T_e > 0$  К при  $B_{1e} > B_1$ .

### Выводы

Для одноосных каламитных ЖК с высокими значениями  $\Delta n$  характерны следующие особенности изменения функций  $n_j(t)$ ,  $\langle n(t) \rangle$  и  $\bar{n}(t)$ :

- Соотношения  $B_1 > b_1 > 0$  в аппроксимационных формулах (18), (23) вместо соотношений  $b_1 < B_1 < 0$  для ЖК с малыми и средними значениями  $\Delta n$ .
- Возможность появления точки  $t_n$  экстремума на зависимости  $\langle n \rangle(t)$  с  $\langle n \rangle'(t_n) = 0$  при переходе от ЖК со средними значениями  $\Delta n$  к ЖК с высокими  $\Delta n$ .
- Возможность появления точки  $t_e$  максимума на зависимостях  $\bar{n}(t)$ ,  $\bar{\epsilon}(t)$  для ЖК с достаточно низкими значениями  $B_1 > b_1 > 0$ .
- Наличие точки  $T_e > 0$  К максимума на зависимости  $n_{||}(T)$  при условиях  $B_1 > B_{1e}$  и  $L_{\perp}(T_e) > L_{\perp e}(n_j)$  вместо точки  $T_0 > 0$  К минимума на зависимости  $n_{\perp}(T)$  при условии  $|B_1| > |B_{10}|$  для ЖК с малыми и средними значениями  $\Delta n$ . Для ЖК с высокими значениями  $\Delta n$  здесь впервые определены экспериментальные величины  $L_{\perp}(T)$  и подтверждено требование  $L_{\perp}(T_e) > L_{\perp e}(n_j)$ .
- Величины  $T_{NI} - T_e$  для ЖК с точкой  $T_e$  значительно больше значений  $T_{NI} - T_0$  для ЖК с точкой  $T_0$ .

Для ЖК с высокими (низкими) значениями  $\Delta n$  характерны следующие закономерности:

- Снижение  $\Delta n_0$  и разности  $T_{NI} - T_e$  ( $T_{NI} - T_0$ ) с ростом номера гомолога в пределах гомологического ряда.
- Повышение  $T_e(T_0)$  с ростом длины световой волны  $\lambda$  и снижением  $\Delta n_0$  для фиксированного ЖК.

Все это расширяет наши представления об оптических свойствах ЖК, углубляет понимание их микроскопической природы и открывает новые возможности оптимизации технологических параметров ЖК-материалов.

### Список литературы / References

1. Maier W. Optische und magneto-optische Eigenschaften von kristallinen Flüssigkeiten. *Landolt-Börnstein*. 6th ed. Berlin: Springer, 1962, **2** (8), 553–560. DOI: 10.1007/978-3-662-43289-1.
2. Pelzl G., Sackmann H. Birefringence and Polymorphism of Liquid Crystals. *Symp. Faraday Soc.*, 1971, **5** (1), 68–88. DOI: 10.1039/SF9710500068.
3. Pelzl G., Hauser A. Birefringence and Phase Transitions in Liquid Crystals. *Phase Trans.*, 1991, **37** (1) 33–62. DOI: 10.1080/01411599108203447.
4. Mauguin Ch. Measurement of the two refraction indices of a liquid crystal in its whole range of existence. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1927, **36** (2), 172–182.
5. Palffy-Muhoray P., Balzarini D.A. Refractive index measurements and order parameter determination of the

- liquid crystal *p*-ethoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline. *Canad. J. Phys.*, 1981, **59** (4), 515–520. DOI: 10.1139/p81-066.
6. Brugioni S., Faetti S., Meucci R. Mid-infrared indices of the nematic mixture E7. *Liq. Cryst.*, 2003, **30** (8), 927–930. DOI: 10.1080/0267829031000136057.
  7. Li J., Gauza S., Wu S.-T. Temperature effects on liquid crystal refractive indices. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96** (1), 19–24. DOI: 10.1063/1.1757034.
  8. Li J., Gauza S., Wu S.-T. High temperature-gradient refractive index liquid crystals. *Opt. Expr.*, 2004, **12** (9), 2002–2010. DOI: 10.1364/OPEX.12.002002.
  9. Dolphin D., Muljiani, Cheng J., Meyer R.B. Low temperature chiral nematic liquid crystals derived from  $\beta$ -methylbutylaniline. *J. Chem. Phys.*, 1973, **58** (2), 413–419. DOI: 10.1063/1.1679220.
  10. Jen S., Clark N.A., Pershan P.S., Priestley E.B. Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66** (10), 4635–4661. DOI: 10.1063/1.433720.
  11. Madhusudana N.V., Moodithaya K.P.L., Suresh K.A. Effect of skew cybotactic structure on the optical properties of a nematogen with a lateral cyano substituent. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, **99** (1/2), 239–247. DOI: 10.1080/00268948308072045.
  12. Аверьянов Е. М., Муратов В. М., Румянцев В. Г. Возмущения электронной структуры примесных молекул, индуцированные ориентационной упорядоченностью в нематическом жидком кристалле // *ЖЭТФ*. 1985 Т. 88, № 3. С. 810–821. [Aver'yanov E.M., Muratov V.M., Rumyantsev V.G. Perturbations caused in the electronic structure of impurity molecules by the orientational order in a nematic liquid crystals. *Sov. Phys. JETP*, 1985, **61** (3), 476–483].
  13. Аверьянов Е. М. Температурное поведение показателей преломления одноосных нематиков и холестериков // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2007. Вып. 2. С. 63–73. [Aver'yanov E.M. Temperature behaviour of refractive indices of uniaxial nematics and cholesterics. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2007, (2), 63–73 (in Russ.)].
  14. Аверьянов Е. М. Влияние дисперсии показателей преломления на особенности их температурного поведения в одноосных жидких кристаллах // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2007. Вып. 3. С. 5–13. [Aver'yanov E.M. Influence of dispersion of the refractive indices on the features of their temperature behavior in uniaxial liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2007, (3), 5–13 (in Russ.)].
  15. Аверьянов Е. М. Температурное поведение показателей преломления смектиков А // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2007. Вып. 4. С. 5–15. [Aver'yanov E.M. Temperature behaviour of refractive indices of smectics A. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2007, (4), 5–15 (in Russ.)].
  16. Dabrowski R., Kula P., Herman J. High birefringence liquid crystals. *Crystals*, 2013, **3** (3), 443–482. DOI: 10.3390/cryst3030443.
  17. Kang S., Nakajima S., Arakawa Y., Konishi G.-I., Watanabe J. Large extraordinary refractive index in highly birefringent nematic liquid crystals of dinaphthylidiacetylene-based materials. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1** (27), 4222–4226. DOI: 10.1039/c3tc30640b.
  18. Arakawa Y., Kang S., Nakajima S., Sakajiri K., Cho Y., Kawachi S., Watanabe J., Konishi G.-I. Diphenyltriacetylenes: novel nematic liquid crystal materials and analysis of their nematic phase-transition and birefringence behaviours. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1** (48), 8094–8102. DOI: 10.1039/c3tc31658k.
  19. Arakawa Y., Kang S., Watanabe J., Konishi G.-I. Synthesis, Phase-transition Behaviors, and Birefringence Properties of Fluorinated Diphenyl-Diacetylene Derivatives. *Chem. Lett.*, 2014, **43** (12), 1858–1860. DOI: 10.1246/cl.140779.
  20. Arakawa Y., Tsuji H. The effect of fluorine substitutions on the refractive index properties for  $\pi$ -conjugated calamitic nematic materials. *Phase Trans.*, 2017, **90** (6), 549–556. DOI: 10.1080/01411594.2016.1233555.
  21. Arakawa Y., Kang S., Tsuji H., Watanabe J., Konishi G.-I. Development of novel bistolane-based liquid crystalline molecules with an alkylsulfanyl group for highly birefringent materials. *RSC Advances*, 2016, **6** (20), 16568–16574. DOI: 10.1039/c5ra25122b.
  22. Arakawa Y., Kang S., Tsuji H., Watanabe J., Konishi G.-I. The design of liquid crystalline bistolane-based materials with extremely high birefringence. *RSC Advances*, 2016, **6** (95), 92845–92851. DOI: 10.1039/c6ra14093a.
  23. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с. [Aver'yanov E.M. Effects of local field in optics of liquid crystals. Novosibirsk : Nauka, 1999, 552 p. (in Russ.)]. DOI: 10.13140/RG.2.1.4720.6882].
  24. De Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993, 597 p.
  25. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля световой волны в квазидвумерных объектах «мягкой материи» // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 137, № 4. С. 705–720. [Aver'yanov E.M. Local-field anisotropy of a light wave in quasi-two-dimensional soft-matter objects. *JETP*, 2010, **110** (4), 622–636. DOI: 10.1134/S1063776110040102].
  26. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля в анизотропных пленках сопряженных полимеров // *ФТТ*. 2011. Т. 53, № 9. С. 1832–1840. [Aver'yanov E.M. Anisotropy of the local field in anisotropic films of conjugated polymers. *Phys. Sol. St.*, 2011, **53** (9), 1933–1942. DOI: 10.1134/S1063783411090046].
  27. Аверьянов Е. М. Изменение поляризуемости молекул МВВА при переходе нематик – изотропная жидкость и физические следствия // *ФТТ*. 2013.

- Т. 55, № 10. С. 2020–2025. [Aver'yanov E.M. Change in the polarizability of MBBA molecules during the nematic – isotropic liquid transition and physical consequences // *Phys. Sol. St.*, 2013, **55** (10), 2136–2141. DOI: 10.1134/S106378341310003X].
28. Аверьянов Е. М. Изменение поляризуемости молекул при фазовых переходах изотропная жидкость – нематик – смектик *A* – кристалл *B* в жидком кристалле 4O.8 // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 2. С. 6–13. [Aver'yanov E.M. Change of polarizability of molecules at the isotropic liquid – nematic – smectic *A* – crystal *B* phase transitions of the liquid crystal 4O.8. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (2), 6–13 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.6].
29. Аверьянов Е. М. Ориентационный порядок и поляризуемость молекул в нематическом жидком кристалле // *ФТТ*. 2014. Т. 56, № 5. С. 1019–1023. [Aver'yanov E.M. Orientational order and polarizability of molecules in a nematic liquid crystal. *Phys. Sol. St.*, 2014, **56** (5), 1058–1063. DOI: 10.1134/S1063783414050035].
30. Аверьянов Е. М. Изменение средней поляризуемости молекул и анизотропии тензора Лорентца при фазовом переходе нематик – смектик *A* и в гомологическом ряду // *Журн. физ. хим.* 2012. Т. 86, № 5. С. 810–818. [Aver'yanov E.M. Mean polarizability of molecules and anisotropy of the Lorentz tensor upon a nematic – smectic *A* phase transition: their behavior in a homologous series. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2012, **86** (5), 720–728. DOI: 10.1134/S0036024412050044].

Поступила в редакцию 6.04.2018 г.  
Received 6 April 2018