

УДК 532.783

Е. М. Аверьянов

## МОЛЕКУЛЯРНО-ОПТИЧЕСКАЯ И СТРУКТУРНАЯ АНИЗОТРОПИЯ НЕМАТИЧЕСКОЙ СМЕСИ E7

Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50, строение № 38, 660036 Красноярск, Россия. E-mail: aver@iph.krasn.ru

Для нематической смеси E7 производных цианобифенила исследована связь показателей преломления  $n_j$  при поляризациях световой волны вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально оптической оси ( $j = \perp$ ) с параметрами поляризуемости (компонентами  $\gamma_j^\alpha$ , средним значением  $\gamma_m^\alpha = (\gamma_\parallel^\alpha + 2\gamma_\perp^\alpha)/3$ , анизотропией  $\delta\gamma_\alpha = \gamma_\parallel^\alpha - \gamma_\perp^\alpha$ ) и ориентационным порядком молекул типа  $\alpha$ , составляющих смесь. Для смеси введен тензор локального поля с компонентами  $f_j = 1 + L_j(n_j^2 - 1)$ . Получена связь компонент тензора Лорентца  $L_j$  с компонентами  $L_j^\alpha$ . Температурные зависимости  $L_j(T)$  для смеси E7 определены с использованием экспериментальных зависимостей  $n_j(\lambda, T)$  от длины световой волны  $\lambda$ . Подтверждена связь  $L_j(L_j^\alpha)$ . Получена температурная зависимость  $S(T)$  материального параметра порядка смеси. Обнаружено изменение среднего значения  $\gamma_m(T) = (\gamma_\parallel + 2\gamma_\perp)/3$  для исследованной смеси за счет изменения  $S(T)$ . Показано, что зависимость  $\gamma_m(S)$  обусловлена противоположными по знаку вкладами от изменения конформации бифенильных остовов молекул и межмолекулярных взаимодействий. Полученные результаты сопоставлены со следствиями использования модельных тензоров  $f_j$ , известных в литературе для смесей.

**Ключевые слова:** нематические смеси, ориентационный порядок нематических смесей, анизотропия локального поля в нематических смесях, свойства молекул в нематических смесях.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.42

Е. М. Aver'yanov

## MOLECULAR-OPTICAL AND STRUCTURAL ANISOTROPY OF THE NEMATIC MIXTURE E7

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,  
50 Akademgorodok, building № 38, Krasnoyarsk, 660036, Russia. E-mail: aver@iph.krasn.ru

The relation of the refractive indices  $n_j$  of the nematic mixture E7 consisting of cyanobiphenyl derivatives for the light-wave polarization along ( $j = \parallel$ ) and across ( $j = \perp$ ) the optical axis with the polarizability parameters (components  $\gamma_j^\alpha$ , mean value  $\gamma_m^\alpha = (\gamma_\parallel^\alpha + 2\gamma_\perp^\alpha)/3$ , anisotropy  $\delta\gamma_\alpha = \gamma_\parallel^\alpha - \gamma_\perp^\alpha$ ) and orientational order of  $\alpha$ -type molecules comprising the mixture was investigated. The local-field tensor with components  $f_j = 1 + L_j(n_j^2 - 1)$  was introduced for the mixture and the relationship between the Lorentz-tensor components  $L_j$  and the components  $L_j^\alpha$  was established. The temperature dependences  $L_j(T)$  for the E7 mixture were obtained using experimental dependences  $n_j(\lambda, T)$ . The relationship  $L_j(L_j^\alpha)$  was confirmed. The temperature dependence of the material order parameter  $S(T)$  was obtained. The change of the mean value  $\gamma_m(T) = (\gamma_\parallel + 2\gamma_\perp)/3$  for the studied mixture due to changing of  $S(T)$  was observed. The dependence  $\gamma_m(S)$  was shown to be caused by two opposite-sign contributions due to changing conformation of molecular biphenyl cores and intermolecular interactions. The obtained results were compared with the consequences of using model tensors  $f_j$ , which literature data are known for mixtures.

**Key words:** nematic mixtures, orientational order of nematic mixtures, local-field anisotropy in nematic mixtures, molecular properties in nematic mixtures.

## Введение

Взаимосвязь оптических, структурных и молекулярных свойств жидкокристаллических (ЖК) смесей интересна во многих аспектах. ЖК-смеси являются рабочей средой с широко и тонко изменяемыми техническими параметрами для устройств электрооптики и фотоники, представляют общую модель анизотропных композитных материалов. Они служат удобным объектом экспериментальных и теоретических исследований того, каким образом и в какой степени анизотропные межмолекулярные взаимодействия ближнего и дальнего порядков влияют на физико-химические, биологические и функциональные свойства молекул – компонентов смеси. В таких исследованиях перспективны оптические и спектральные методы.

Для ЖК-смесей камнем преткновения для корректной количественной интерпретации оптических и спектральных данных является проблема локального поля [1]. Если смесь состоит из молекул разного сорта  $\alpha$  с молярной концентрацией  $x_\alpha$  ( $\sum_\alpha x_\alpha = 1$ ), то в системе осей  $j(X, Y, Z)$  эллипсоида рефракции смеси локальное поле световой волны  $E_j^\alpha(\omega) = f_j^\alpha(\omega)E_j(\omega)$ , поляризующее молекулы сорта  $\alpha$ , отличается от макроскопического поля  $E_j(\omega)$  световой волны в смеси. Компоненты тензора локального поля [2]

$$f_j^\alpha(\omega) = 1 + L_j^\alpha[\epsilon_j(\omega) - 1] \quad (1)$$

зависят от компонент  $\epsilon_j$  тензора диэлектрической проницаемости смеси, которые в оптической области прозрачности связаны соотношением  $\epsilon_j = n_j^2$  с главными показателями преломления  $n_j$  смеси. Компоненты  $L_j^\alpha$  тензоров Лорентца  $L^\alpha$  ( $\sum_j L_j^\alpha = 1$ ) в смеси подлежат экспериментальному определению, поскольку они зависят от  $x_\alpha$  и при сравнимых значениях  $x_\alpha$  последовательный расчет величин  $L_j^\alpha$  невозможен в силу статистической природы пространственного и ориентационного распределений молекул смеси. Для одноосных (нематических, смектических А и В) смесей величины  $L_j^\alpha$  можно определить спектральными методами [1] при наличии изолированных характеристических полос поглощения (спектральных  $\alpha$ -меток) для каждого сорта молекул. Однако хромофорные группы (фенильные кольца, фрагменты  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  и др.), с которыми связаны  $\alpha$ -метки, входят в состав большинства известных мезогенных молекул, используемых в смесях. В результате для ЖК-смеси экспериментально определяются значения [2]

$$L_j = \sum_\alpha x_\alpha L_j^\alpha, \quad \sum_j L_j = \sum_\alpha x_\alpha (\sum_j L_j^\alpha) = 1. \quad (2)$$

К настоящему времени известны величины  $L_j$  для единственной ЖК-смеси [3], полученные с использованием одного из спектральных методов [1]. В большом числе работ [1] по исследованию ориентационной упорядоченности и молекулярной поляризуемости ЖК-смесей методом рефрактометрии используются произвольные представления о тензорах  $L$ ,  $f$  для смесей, заимствованные из оптики однокомпонентных ЖК и приводящие для них к нефизическим следствиям из оптических и спектральных данных [1]. При этом остаются открытыми вопросы о смысле определяемых параметров и обоснованности процедур их определения.

Настоящая работа посвящена решению проблемы локального поля для одноосных ЖК-смесей в рамках рефрактометрии с адаптацией к этим объектам метода [4], развитого для одноосных однокомпонентных ЖК. Изложена процедура использования показателей преломления  $n_j$  для изучения ориентационной упорядоченности ЖК-смесей и параметров молекулярной поляризуемости при учете зависимости последней от ориентационной упорядоченности молекул. Объектом исследования и проверки теоретических выводов выбрана хорошо известная и используемая на практике нематическая смесь E7 [5–7].

## Результаты и обсуждение

*Тензор диэлектрической проницаемости смеси.*

Одноосная ЖК-смесь с оптической осью, параллельной директору  $\mathbf{n} \parallel Z$ , характеризуется двумя главными показателями преломления  $n_j$  для поляризаций световой волны вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) директору. В области прозрачности смеси компоненты  $\epsilon_j = n_j^2$  даются выражением [2]

$$\epsilon_j - 1 = 4\pi N \sum_\alpha x_\alpha \gamma_j^\alpha f_j^\alpha. \quad (3)$$

Здесь  $N = \sum_\alpha N_\alpha$ ,  $N_\alpha$  – число молекул сорта  $\alpha$  в единице объема смеси,  $x_\alpha = N_\alpha/N$ , компоненты  $\gamma_j^\alpha$  имеют вид

$$\gamma_\parallel^\alpha = \gamma_m^\alpha + (2/3)\delta\gamma_\alpha, \quad \gamma_\perp^\alpha = \gamma_m^\alpha - (1/3)\delta\gamma_\alpha. \quad (4)$$

Для одноосных молекул смеси, тензоры поляризуемости которых характеризуются продольной ( $\gamma_l^\alpha$ ) и поперечными ( $\gamma_t^\alpha$ ) компонентами, имеем

$$\gamma_m^\alpha = (\gamma_l^\alpha + 2\gamma_t^\alpha)/3, \quad \delta\gamma_\alpha = S_\alpha \Delta\gamma_\alpha. \quad (5)$$

Здесь  $S_\alpha = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle_\alpha / 2$ ;  $\theta$  – угол между  $\mathbf{n}$  и продольной осью молекулы; скобки  $\langle \dots \rangle_\alpha$  означают усреднение по ансамблю  $\alpha$ -молекул;  $\Delta\gamma_\alpha = (\gamma_l^\alpha - \gamma_t^\alpha)$  – анизотропия поляризуемости  $\alpha$ -молекулы.

В общем случае величины  $\gamma_m^\alpha$ ,  $\Delta\gamma_\alpha$  для  $\alpha$ -молекул в смеси отличаются от аналогичных величин для однокомпонентного ЖК, состоящего из  $\alpha$ -молекул. То же относится к значениям  $S_\alpha(\Delta T)$  при одинаковых приведенных температурах  $\Delta T = T_c - T$  ( $T_c$  – температура перехода между двумя фазами смеси).

В соответствии с экспериментальными возможностями определения компонент  $L_j$  (2) используем для одноосной ЖК-смеси тензор локального поля с компонентами [2]

$$f_j = \sum_\alpha x_\alpha f_j^\alpha = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1) \quad (6)$$

и средние величины

$$\gamma_j = \sum_\alpha x_\alpha \gamma_j^\alpha. \quad (7)$$

Разности  $\delta\gamma_j^\alpha = \gamma_j^\alpha - \gamma_j$ ,  $\delta L_j^\alpha = L_j^\alpha - L_j$ ,  $\delta f_j^\alpha = f_j^\alpha - f_j = \delta L_j^\alpha(\varepsilon_j - 1)$  и соотношения  $\sum_\alpha x_\alpha \delta\gamma_j^\alpha = \sum_\alpha x_\alpha \delta L_j^\alpha = 0$  позволяют преобразовать формулу (3) к виду

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi N\gamma_j [1 - 4\pi N(L_j\gamma_j + \sum_\alpha x_\alpha \delta L_j^\alpha \delta\gamma_j^\alpha)]^{-1}. \quad (8)$$

С учетом неравенств  $x_\alpha < 1$ ,  $\delta L_j^\alpha \ll L_j$ ,  $\delta\gamma_j^\alpha \ll \gamma_j$  первое слагаемое в круглых скобках (8) на несколько порядков больше второго, которым можно пренебречь. В результате с высокой точностью для ЖК-смеси выполняется соотношение

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi N\gamma_j [1 - 4\pi N L_j \gamma_j]^{-1}. \quad (9)$$

Его можно переписать в эквивалентной форме

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi N\gamma_j f_j \quad (10)$$

с величиной  $f_j$  (6). Из (9) и (10) следует тождество

$$[1 - 4\pi N L_j \gamma_j]^{-1} \equiv 1 + L_j(\varepsilon_j - 1). \quad (11)$$

Выражения (9)–(11) для ЖК-смеси со средними величинами  $L_j$  (2),  $f_j$  (6) и  $\gamma_j$  (7) по форме совпадают с их аналогами для однокомпонентного одноосного ЖК [1].

*Процедуры и смысл определяемых параметров.*

Подобие формул (9)–(11) для однокомпонентных ЖК и смесей влечет важные следствия. Во-первых, выполнение условия  $\sum_j L_j = 1$  (2) позволяет использовать рефрактометрию одноосных ЖК-смесей для определения экспериментальных значений  $L_j$  в рамках известного метода [4], развитого для однокомпонентных одноосных ЖК и не зависящего от априорных предположений о компонентах  $\gamma_j$ . Во-вторых, проясняется смысл определяемых величин. Подстановка (4) в (7) дает

$$\gamma_{\parallel} = \gamma_m + 2\delta\gamma/3, \quad \gamma_{\perp} = \gamma_m - \delta\gamma/3. \quad (12)$$

Экспериментальные значения  $L_{\parallel,\perp}$  позволяют определить температурно-зависимые величины

$$\gamma_m = \sum_\alpha x_\alpha \gamma_m^\alpha, \quad \delta\gamma = \sum_\alpha x_\alpha \delta\gamma_\alpha = \sum_\alpha x_\alpha S_\alpha \Delta\gamma_\alpha. \quad (13)$$

В отличие от них среднее значение

$$\Delta\gamma(T) = \sum_\alpha x_\alpha \Delta\gamma_\alpha(T) \quad (14)$$

не входит в число непосредственно определяемых величин. Применение к зависимости  $\delta\gamma(T)$  экстраполяционной процедуры [8], предложенной для однокомпонентной нематической фазы, с учетом  $\lim_{T \rightarrow 0} S_\alpha(T) = 1$  дает предельное значение

$$\Delta\gamma(0) = \lim_{T \rightarrow 0} \delta\gamma(T) = \sum_\alpha x_\alpha \Delta\gamma_\alpha(0). \quad (15)$$

Если изменением  $\Delta\gamma_\alpha(T)$  можно пренебречь, значения  $\delta\gamma(T)$ ,  $\Delta\gamma(0)$  дают температурную зависимость материального параметра порядка смеси [2]

$$S(T) = \delta\gamma(T)/\Delta\gamma(T) \approx \delta\gamma(T)/\Delta\gamma(0). \quad (16)$$

С учетом концентраций  $c_\alpha = x_\alpha \Delta\gamma_\alpha / \Delta\gamma$  ( $\sum_\alpha c_\alpha = 1$ ) можно записать

$$S = \sum_\alpha c_\alpha S_\alpha. \quad (17)$$

Величина  $S$  не является чисто ориентационным параметром порядка и при  $T \neq 0$  отличается от среднего значения  $S_m = \sum_\alpha x_\alpha S_\alpha$ , рассматриваемого в теории нематических смесей. Молекулы со значениями  $\Delta\gamma_\alpha > \Delta\gamma$  вносят более высокий вклад в  $S$ , чем в  $S_m$ . Используя разности  $\delta c_\alpha = c_\alpha - x_\alpha$ ,  $\delta S_\alpha = S_\alpha - S_m$  и условия  $\sum_\alpha \delta c_\alpha = \sum_\alpha x_\alpha \delta S_\alpha = 0$ , получаем

$$S = S_m + \sum_\alpha \delta c_\alpha \delta S_\alpha. \quad (18)$$

С учетом неравенств  $\delta c_\alpha \ll 1$ ,  $\delta S_\alpha \ll 1$  добавка к  $S_m$  в (18) на два порядка меньше, чем  $S_m$ . Если молекулам с  $\Delta\gamma_\alpha > \Delta\gamma$  ( $\Delta\gamma_\alpha < \Delta\gamma$ ) отвечают величины  $S_\alpha > S_m$  ( $S_\alpha < S_m$ ), что типично для смесей гомологов одного ряда и смесей молекул с близкой химической структурой, то  $\delta c_\alpha \delta S_\alpha > 0$  и добавка к  $S_m$  в (18) положительна. Для смеси молекул с разной химической структурой отдельным из них могут отвечать соотношения  $\delta c_\alpha < 0$ ,  $\delta S_\alpha > 0$  ( $\delta c_\alpha > 0$ ,  $\delta S_\alpha < 0$ ) с отрицательной добавкой к  $S_m$ .

Для примера рассмотрим бинарную смесь с  $x_1 = 1 - x$ ,  $x_2 = x$  и  $\xi = (\Delta\gamma_2/\Delta\gamma_1)^{1/2}$  при заданном  $\Delta T$ . Здесь выполняется связь

$$S = S_m + \frac{x(1-x)(\xi^2 - 1)}{1 + x(\xi^2 - 1)} (S_2 - S_1). \quad (19)$$

При  $\xi = 1$  имеем  $S = S_m$ . В зависимости от значения  $\xi \neq 1$  и соотношения величин  $S_{1,2}$  могут реализоваться случаи  $S > S_m$  и  $S < S_m$ . Функция  $y(x) = S(x) - S_m(x)$  немонотонна и имеет экстремум в точке  $x_{ext}$ . Пренебрегая для оценок неявными зависимостями  $S_{1,2}(x)$  вблизи  $x_{ext}$ , из (19) получаем

$$x_{ext} = 1/(1 + \xi). \quad (20)$$

При  $\xi \neq 1$  значение  $x_{ext}$  смещено от  $x = 0,5$  в сторону компонента с меньшей величиной  $\Delta\gamma_\alpha$ . Большому  $\xi = 2^{1/2}$  (малому  $\xi = 1/2^{1/2}$ ) отвечает  $x_{ext} = 0,414$  (0,586). Для реальных смесей отличие  $x_{ext}$  от 0,5 мало. Подстановка (20) в (19) дает

$$y(x_{ext}) = (S_2 - S_1)(\xi - 1)/(\xi + 1). \quad (21)$$

При  $\xi = 2^{1/2}$  и  $S_2 - S_1 = 0,1$  имеем  $y(x_{ext}) = 0,017$ . Для реальных смесей во всем интервале изменения  $x$  различие величин  $S$  и  $S_m$  пренебрежимо мало. Перейдем к реализации изложенных процедур и определению рассмотренных параметров.

**Объект исследования.** В данной работе изучена нематическая смесь Е7, имеющая температуру  $t_{NI} = 58$  °С перехода нематик – изотропная жидкость и состоящая из молекул с указанными значениями  $x_\alpha$  [5, 6] и молекулярного веса  $M_\alpha$ .

$\alpha$ -молекулы	$x_\alpha$	$M_\alpha$
$H_{11}C_5-(Ph)-(Ph)-C\equiv N$ (5CB)	0,51	249,359
$H_{15}C_7-(Ph)-(Ph)-C\equiv N$ (7CB)	0,25	277,413
$H_{19}C_8O-(Ph)-(Ph)-C\equiv N$ (8OCB)	0,16	307,440
$H_{11}C_5-(Ph)-(Ph)-(Ph)-C\equiv N$ (5CT)	0,08	325,458

Здесь  $\langle Ph \rangle$  – фенильное кольцо. Средний молекулярный вес смеси  $M = \sum_\alpha x_\alpha M_\alpha = 271,753$ . Другим значениям  $x_{7CB} = 0,2$  и  $x_{5CT} = 0,13$  [7] отвечает близкая величина  $M^* = 274,156$ . Для обоих вариантов данной смеси молекул, подобных по химическому составу, значения  $M$  и  $M^*$  близки к  $M_{7CB}$ . Далее при определении параметров поляризуемости (12), (13) будем использовать значение  $M$ .

Выбор данной смеси определяется следующими соображениями. Для нее известны достаточно точные значения показателей преломления  $n_j(T, \lambda)$  и  $n_i(T, \lambda)$  в нематической и изотропной фазах при длинах световой волны  $\lambda_\mu$  (0,436; 0,509; 0,577; 0,589 и 0,644 мкм [9]), что позволяет использовать их для определения компонент  $L_j(T)$  методом [4]. Для ЖК-фаз отдельных компонентов данной смеси (5CB, 7CB, 8OCB) экспериментальные значения  $L_j(T)$  были получены ранее с использованием спектрального [10] и рефрактометрического [11] методов. Для смеси Е7 известны температурные зависимости плотности в нематической ( $\rho$ ) и изотропной ( $\rho_i$ ) фазах [9], что позволяет определить величины (12)–(16), зависимость  $\gamma_m(S)$  и сравнить ее с аналогичными зависимостями для 5CB и 7CB [1].

**Определение компонент  $L_j(T)$ .** Для одноосных ЖК с  $\Delta\epsilon = (\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}) > 0$  при определении компонент  $L_{\perp}$ ,  $L_{||} = 1 - 2L_{\perp}$  в рамках метода [4] используются параметры  $\epsilon_m = (\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})/3$ ,  $Q = \Delta\epsilon/(\epsilon_m - 1)$ ,

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

$$b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6 + Q)/Q]^2. \quad (22)$$

Они зависят от  $T$  и  $\lambda$ . Для ЖК-смеси  $N = N_A \rho / M$  со средним значением  $M$ ,  $N_A$  – число Авогадро величина  $\gamma_m(\lambda, T)$  имеет вид (13). Искомое значение  $L_{\perp}(T)$  дается выражением

$$L_{\perp} = L_{\perp k} - [(\epsilon_m + 2)/12(\epsilon_m - 1)] \times \{ (b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \}, \quad (23)$$

где  $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$ . Функция  $b(\lambda, T)$  зависит от неизвестной функции  $\gamma_m(\lambda, T)$ . При известных значениях  $n_j(\lambda_\mu, T)$  ( $\mu = 1 - p$ ) в видимой области функция  $b(\lambda, T)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_p$  аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_s(T)\lambda^s. \quad (24)$$

Величина  $L_{\perp}(T)$  не зависит от  $\lambda$ . Температуре  $T$  отвечают  $s + 2$  неизвестных  $\{L_{\perp}^{(s)}, a_0 - a_s\}$ . Они находятся из системы  $s + 2 = p$  уравнений (23), каждое из которых соответствует одному из значений  $\lambda_\mu$ . Для массива точек  $T_r$  в нематической фазе Е7 значения  $n_j(\lambda_\mu, T_r)$  при  $\mu = 1 - 5$  табулированы в работе [9]. В каждой точке  $T_r$  система пяти уравнений (23) при значениях  $\lambda_{1-5}$  имеет одно физическое решение для пяти неизвестных  $\{L_{\perp}^{(3)}(T_r), a_{0-3}(T_r)\}$ . Для каждого из пяти сочетаний по четыре репера  $\lambda_\mu$  из набора  $\lambda_{1-5}$  аналогичная процедура дает одно физическое решение для четырех неизвестных  $\{L_{\perp}^{(2)}(T_r), a_{0-2}(T_r)\}$ . Они определяют среднее значение  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle(T_r)$ . Зависимости  $L_{\perp}^{(3)}$  и  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  от  $\Delta T = T_{NI} - T$  показаны на рис. 1.

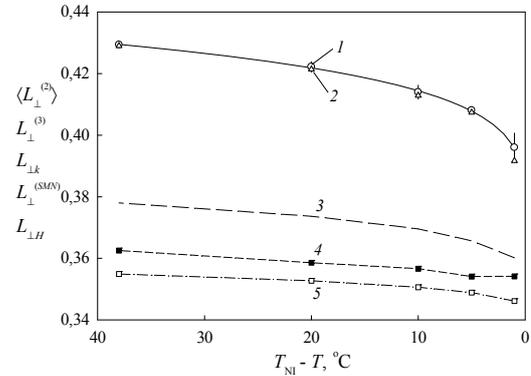


Рис. 1. Температурные зависимости величин  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = L_{\perp}$  (1),  $L_{\perp}^{(3)}$  (2),  $L_{\perp k}$  (3),  $L_{\perp}^{(SMN)}$  (4) и  $L_{\perp H}$  (5) в нематической фазе смеси Е7. Графики 3–5 отвечают длине световой волны  $\lambda = 0,589$  мкм. Сплошная линия – зависимость (25) с приведенными в тексте параметрами

Fig. 1. Temperature dependences of  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = L_{\perp}$  (1),  $L_{\perp}^{(3)}$  (2),  $L_{\perp k}$  (3),  $L_{\perp}^{(SMN)}$  (4) and  $L_{\perp H}$  (5) in the nematic phase of mixture E7. Plots 3–5 correspond to the light wavelength  $\lambda = 0,589$   $\mu\text{m}$ . The solid line is the dependence (25) with the parameters given in the text

Соответствие величин  $L_{\perp}^{(3)}$  и  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  в широком интервале нематической фазы E7 свидетельствует о корректности их определения [4] в том, что степень полинома (24) соответствует точности значений  $n_j(\lambda_{\mu})$ . Стандартное отклонение значений  $L_{\perp}^{(2)}$  от  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  в реперных точках  $T_r$  нематической фазы пренебрежимо мало и не видно в масштабах рис. 1 за исключением окрестности  $T_{NI}$  с более низкой точностью величин  $n_j(\lambda_{\mu})$  при широком интервале изменения  $\lambda_{\mu}$ . В качестве экспериментальных значений  $L_{\perp}(T_r)$  для смеси E7 принимаем величины  $\langle L_{\perp}^{(2)}(T_r) \rangle$ . Из рис. 1 следует, что зависимость  $L_{\perp}(T)$  хорошо аппроксимируется функцией

$$L_{\perp}(T) = 1/3 + \tau_0(1 - T/T_1)^{\beta} \quad (25)$$

с параметрами  $\tau_0 = 0,127 \pm 0,002$ ;  $\beta = 0,130 \pm 0,005$ ;  $T_{NI} = 331,16$  К,  $T_1 - T_{NI} = 0,44 \pm 0,02$  при коэффициенте корреляции  $R = 0,9994$ . Аппроксимация значений  $L_{\perp}^{(3)}(T_r)$  функцией (25) дает близкие параметры  $\tau_0 = 0,128 \pm 0,004$ ;  $\beta = 0,134 \pm 0,010$ ;  $T_1 - T_{NI} \approx 0$  при  $R = 0,998$ .

В интервале  $\Delta T \leq 15^{\circ}$  для смеси E7 значения  $L_{\perp}(\Delta T)$  лежат между соответствующими величинами  $L_{\perp}^{5CB} \approx L_{\perp}^{80CB} < L_{\perp}^{7CB}$  для нематических фаз этих ЖК [10, 11] и близки к значениям  $L_{\perp}^{7CB}$ , чего можно было ожидать на основе первой из формул (2) и близости  $M \approx M_{7CB}$ . В отличие от однокомпонентных нематиков, использование модели эффективной полости Лорентца [1] при расчете значений  $\tau_0^{\alpha}$  для ЖК-смесей требует дополнительной перенормировки продольного и поперечного размеров полостей [1] для  $\alpha$ -молекул в смеси с целью учета отличия значений  $\varepsilon_j^{\alpha}(\Delta T)$ ,  $\gamma_j^{\alpha}(\Delta T)$  для чистого ЖК, состоящего из  $\alpha$ -молекул, от значений  $\varepsilon_j(\Delta T)$ ,  $\gamma_j(\Delta T)$  для смеси. Отсутствие величин  $\varepsilon_j(T=0)$  для смеси E7 не позволяет оценить для нее параметр  $\tau_0$  в рамках данной модифицированной модели.

Соотношение величин  $L_{\perp}(\Delta T)$  и  $L_{\perp k}(\Delta T, \lambda)$  в формуле (23) определяет анизотропию  $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp} = (L_{\perp k} - L_{\perp})(3 + Q)(\varepsilon_m - 1)$ , знак которой совпадает со знаком  $b$ . Зависимость  $L_{\perp k}(\Delta T)$  при  $\lambda = 0,589$  мкм показана на рис. 1. Для смеси E7 справедливы неравенства  $L_{\perp} > L_{\perp k}$ ,  $\Delta f < 0$ ,  $b < 0$  при всех  $\Delta T$ ,  $\lambda_{\mu}$ .

*Модельные зависимости  $L_{\perp}(T)$ .* Априорное задание величины  $\gamma_m$  в выражении для  $b$  (22) в рамках модельных представлений определяет соответствующее значение  $L_{\perp}$  (23). Предположению [12] о независимости величины  $\gamma_m(\lambda)$  от фазового состояния ЖК и ее равенстве средней величине

$$\gamma_{mi} = 3M(\varepsilon_i - 1)/[4\pi N_A \rho_i(\varepsilon_i + 2)] \quad (26)$$

поляризуемости в изотропной фазе ЖК отвечают значения  $L_{\perp}^{(SMN)}(\Delta T, \lambda)$  Заупе – Майера – Нойге-бауэра с нефизической зависимостью от  $\lambda$  [12]. Подстановка (26) в (22) дает

$$b(\gamma_{mi}) = b_{SMN} = r - r_0, \quad r = \frac{\rho_i(\varepsilon_i + 2)(\varepsilon_m - 1)}{\rho(\varepsilon_m + 2)(\varepsilon_i - 1)}, \quad (27)$$

где  $\varepsilon_i = n_i^2$ . Для смеси E7 значения  $L_{\perp}^{(SMN)}(\Delta T)$  при  $\lambda = 0,589$  мкм представлены на рис. 1. Их расчет по формулам (22), (23), (27) проводился с табличными величинами  $n_{ij}$  [9], а также значениями  $\rho(-5^{\circ}) = 0,9893$ ;  $\rho = 0,9964$  ( $1^{\circ}$ );  $1,0017$  ( $5^{\circ}$ );  $1,0066$  ( $10^{\circ}$ );  $1,0152$  ( $20^{\circ}$ ) и  $1,0293$  г/см<sup>3</sup> ( $38^{\circ}$ ), полученными для указанных в скобках значений  $\Delta T$  из графической зависимости  $\rho(T)$  [9] при фиксации положения  $T_{NI}$  по максимальной величине  $|d\rho/dT|$ . Для смеси E7 имеем  $L_{\perp k}(\Delta T) > L_{\perp}^{(SMN)}(\Delta T)$ ,  $\Delta f_{SMN}(\Delta T) > 0$ ,  $b_{SMN} > 0$ . Вблизи  $T_{NI}$  имеет место нефизическое немонотонное изменение  $L_{\perp}^{(SMN)}(\Delta T)$ , подобное тому же для нематической фазы 7CB [10] и типичное для нематиков с молекулами различной химической природы [1]. В случае смеси E7 причиной этого является заниженное значение  $b_{SMN}(\Delta T = 1^{\circ})$  из-за немонотонной зависимости  $r(\Delta T)$  и соотношения  $r(\Delta T = 1^{\circ}) < r(\Delta T = 5^{\circ})$  при монотонном снижении  $r$  с ростом  $\Delta T \geq 5^{\circ}$ .

В другом модельном подходе [13] значение  $\gamma_m$  произвольно отождествляется с величиной

$$\gamma_{mH} = 3(\varepsilon_m - 1)/[4\pi N(\varepsilon_m + 2)], \quad (28)$$

предложенной ранее [14] в качестве  $\gamma_m$ . Подстановка  $\gamma_{mH}$  в (22) дает  $b(\gamma_{mH}) = b_H = (1 - r_0) > 0$ , чему в формуле (23) отвечают значения  $L_{\perp}(b_H) = L_{\perp H} < L_{\perp k}$  и  $\Delta f_H > 0$  независимо от  $\Delta T$ ,  $\lambda$  и химической структуры молекул. Для смеси E7 при  $\lambda = 0,589$  мкм неравенства  $1 > r > r_0$  соответствуют неравенствам  $b_H > b_{SMN} > 0$  и  $L_{\perp k} > L_{\perp}^{(SMN)} > L_{\perp H}$  во всем интервале мезофазы, что видно на рис. 1.

В отличие от компонент  $L_j$ ,  $L_j^{(SMN)}$  и  $L_{jH}$ , удовлетворяющих условию  $L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1$ , тензору [15]

$$f_j = f_V = (\varepsilon_m + 2)/3 \quad (29)$$

отвечают значения  $L_{jV} = (\varepsilon_m - 1)/[3(\varepsilon_j - 1)]$ , которые дают  $(L_{\parallel} + 2L_{\perp})_V > 1$  и не учитываются соотношением (23). Тензору (29) соответствует  $\gamma_{mV} = \gamma_{mH}$ .

*Особенности изменения  $\delta\gamma(T)$ .* Согласно (10) и (12), эта величина определяется выражением

$$\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = [(\varepsilon_{\parallel} - 1)f_{\parallel} - (\varepsilon_{\perp} - 1)f_{\perp}]/(4\pi N) \quad (30)$$

с компонентами  $f_j$  (6). Для анализа зависимости  $\delta\gamma(\gamma_m, Q, \Delta f)$  используем представление [1, 4]

$$\delta\gamma = \gamma_m Q(1 + \sigma). \quad (31)$$

Здесь изменение  $\delta\gamma(\Delta T)$  в основном определяется функцией  $Q(\Delta T)$ . Значения  $\gamma_m$  и  $\sigma$  зависят от  $\Delta f$ . Сравнение формул (22), (28) дает соотношение

$$\gamma_m = \gamma_{mH}(b + r_0)^{-1}. \quad (32)$$

Зависимость  $\gamma_m(\Delta f)$  проявляется через связь  $b(\Delta f)$ . С учетом значений  $b < 0$  и  $b_H > b(\gamma_{mi}) > 0$  для смеси E7 при  $\lambda = 0,589$  мкм из (32) следуют неравенства  $\gamma_m > \gamma_m^{SMN} = \gamma_{mi} > \gamma_{mH} = r\gamma_{mi}$ . Эти величины слабо влияют на соотношение значений  $\delta\gamma$  в (31).

Поправка  $\sigma$  дается выражением [4]

$$\sigma = \frac{\Delta f(3 + 2Q)(Q^2 - 9)}{Q[3(3 + Q)(\epsilon_m + 2)r_0 + \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)]}. \quad (33)$$

Знаки  $\sigma$  и  $\Delta f$  различны, так как  $Q \ll 3$ . С параметром  $A = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3)$  можно записать

$$\Delta f = Q(\epsilon_m - 1)(1 - A)/3. \quad (34)$$

Из сравнения (33), (34) при  $Q \ll 3$  следует слабая зависимость  $\sigma(\Delta T)$ . Для смеси E7 экспериментальным величинам  $L_{\perp}$  на рис. 1 отвечают  $\sigma > 0$ . Формуле (29) соответствует  $\Delta f_V = \sigma_V = 0$ . Величинам  $L_{\perp H} < L_{\perp}^{(SMN)} < L_{\perp k}$  отвечают поправки  $\sigma_H(\Delta T) < \sigma_{SMN}(\Delta T) < 0$ . Подстановка  $\Delta f_H$  в (33) дает

$$\sigma_H = \frac{6\sqrt{3}}{[27Q^2 + 4(\epsilon_m + 2)(3 - Q)(3 + 2Q)]^{1/2} - \sqrt{3}Q} - 1. \quad (35)$$

Для смеси E7 при  $\lambda = 0,589$  мкм значение  $\sigma$  ( $\sigma_H$ ) монотонно изменяется от 0,4842 (−0,1870) при  $\Delta T = 1^\circ$  до 0,4694 (−0,1939) при  $\Delta T = 38^\circ$ . Изменение  $\sigma_{SMN}(\Delta T)$  нерегулярное. При  $\Delta T = 1^\circ$  имеем  $\sigma_{SMN} = -0,084$ , а в интервале  $5^\circ \leq \Delta T \leq 38^\circ$  значения  $\sigma_{SMN}$  флуктуируют около средней величины  $\langle \sigma_{SMN} \rangle = -0,133 \pm 0,004$ .

Для смеси E7 значения  $\delta\gamma(T)$ , рассчитанные по формуле (30), показаны на рис. 2. Поправки  $\sigma$ ,  $\sigma_V$ ,  $\sigma_{SMN}$ ,  $\sigma_H$  в (31) в основном определяют соотношения отвечающих им значений  $\delta\gamma$ . Температурные зависимости величин  $Q$ ,  $Q(1 + \sigma) = \delta\gamma/\gamma_m$ ,  $\delta\gamma$  аппроксимировались функцией

$$Y(T) = Y_0(1 - T/T_1)^\beta. \quad (36)$$

Коэффициенты, полученные методом наименьших квадратов, приведены в таблице. Используем их для определения некоторых величин при  $T = 0$  и  $\lambda = 0,589$  мкм. Отношение  $[Q(1 + \sigma)]_0/Q_0 = 1,4452$  дает значение  $\sigma_0 = 0,4452$  в согласии с изменением  $\sigma(T)$  в нематической фазе. С учетом равенства  $\delta\gamma(0) = \Delta\gamma(0)$  имеем  $\gamma_m(0) = \Delta\gamma(0)/[Q(1 + \sigma)]_0 = 39,34 \text{ \AA}^3$ ,  $\gamma_{mH}(0) = \gamma_{mV}(0) = \Delta\gamma_V(0)/Q_0 = 35,70 \text{ \AA}^3$  и  $\gamma_m(0)/\gamma_{mH}(0) = 1,102$ . Связь  $\Delta\gamma_H(0)/\Delta\gamma_V(0) = 1 + \sigma_H(0)$  дает значе-

ние  $\sigma_H(0) = -0,2012$  в согласии с изменением  $\sigma_H(T)$  в нематической фазе. С данными таблицы и величинами  $\gamma_{mi}(\Delta T = -5^\circ) = 35,99 \text{ \AA}^3$ ,  $\gamma_{mV}(0)$  из связи  $\Delta\gamma_{SMN}(0)/\Delta\gamma_V(0) = \gamma_{mi}[1 + \sigma_{SMN}(0)]/\gamma_{mV}(0)$  получаем значение  $\sigma_{SMN}(0) = -0,1027$ . Оно соотносится с  $\sigma_H(0)$  так же, как  $\sigma_H(T) < \sigma_{SMN}(T) < 0$  для нематической фазы, но заметно отличается от значения  $\langle \sigma_{SMN} \rangle$ . Последнее обусловлено аномальным изменением  $\sigma_{SMN}(T)$  в окрестности  $T_{NI}$ .

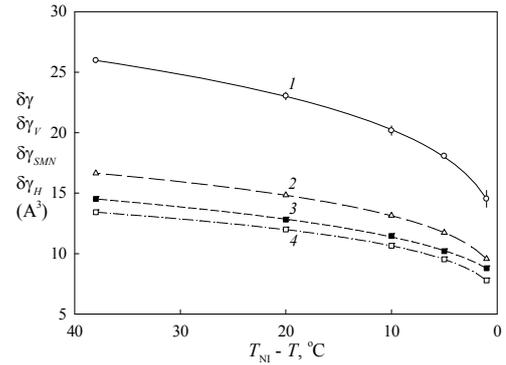


Рис. 2. Температурные зависимости величин  $\delta\gamma$  (1),  $\delta\gamma_V$  (2),  $\delta\gamma_{SMN}$  (3) и  $\delta\gamma_H$  (4) в нематической фазе смеси E7 при  $\lambda = 0,589$  мкм. Линии – зависимости (36) с параметрами, приведенными в таблице

Fig. 2. Temperature dependences of  $\delta\gamma$  (1),  $\delta\gamma_V$  (2),  $\delta\gamma_{SMN}$  (3) and  $\delta\gamma_H$  (4) in the nematic phase of mixture E7 at  $\lambda = 0,589 \mu\text{m}$ . Lines are the dependences (36) with the coefficients listed in the table

Таблица. Коэффициенты функции (36) и коэффициенты корреляции  $R$  для указанных параметров смеси E7 при  $\lambda = 0,589$  мкм. Значения  $Y_0$  для  $Y\{\delta\gamma, \delta\gamma_V, \delta\gamma_{SMN}, \delta\gamma_H\}$  даны в  $\text{Å}^3$

Table. Coefficients of the function (36) and correlation coefficients  $R$  for the pointed parameters of the mixture E7 at  $\lambda = 0,589 \mu\text{m}$ . The values of  $Y_0$  for  $Y\{\delta\gamma, \delta\gamma_V, \delta\gamma_{SMN}, \delta\gamma_H\}$  are given in  $\text{Å}^3$

$Y$	$Y_0$	$T_1 - T_{NI}, ^\circ\text{C}$	$\beta$	$R$
$Q$	0,6961 $\pm 0,0008$	1,07 $\pm 0,02$	0,1887 $\pm 0,0005$	0,99999
$Q(1 + \sigma)$	1,0060 $\pm 0,0095$	0,92 $\pm 0,13$	0,1807 $\pm 0,0037$	0,99986
$\delta\gamma$	39,58 $\pm 0,46$	1,04 $\pm 0,16$	0,1967 $\pm 0,0047$	0,99981
$\delta\gamma_V$	24,85 $\pm 0,04$	1,02 $\pm 0,03$	0,1869 $\pm 0,0007$	0,99999
$\delta\gamma_{SMN}$	22,48 $\pm 0,46$	2,61 $\pm 0,45$	0,2075 $\pm 0,0091$	0,99954
$\delta\gamma_H$	19,85 $\pm 0,06$	0,97 $\pm 0,04$	0,1825 $\pm 0,0012$	0,99998

Значения  $\delta\gamma(T)$  и табличные величины  $\Delta\gamma(0)$  дают относительные значения  $S(T)$  (16), показанные на рис. 3. В соответствии с зависимостью (36) они описываются функцией

$$S(T) = (1 - T/T_1)^\beta \quad (37)$$

с табличными коэффициентами  $T_1 - T_{NI}$  и  $\beta$ .

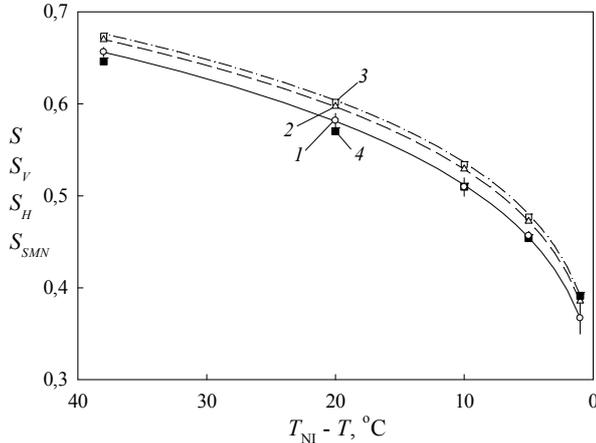


Рис. 3. Температурные зависимости величин  $S$  (1),  $S_V$  (2),  $S_H$  (3) и  $S_{SMN}$  (4) в нематической фазе смеси E7 при  $\lambda = 0,589$  мкм. Линии – зависимости (37) с параметрами, приведенными в таблице

Fig. 3. Temperature dependences of  $S$  (1),  $S_V$  (2),  $S_H$  (3) and  $S_{SMN}$  (4) in the nematic phase of mixture E7 at  $\lambda = 0,589$   $\mu\text{m}$ . Lines are the dependences (37) with the coefficients listed in the table

Зависимости  $S(\Delta T)$  близки между собой вследствие их относительной природы ( $S_0 = 1$ ) и слабо зависят от модельных представлений. Однако это не может служить аргументом в пользу корректности рассмотренных моделей локального поля, так как использование экспериментальных значений  $\Delta\gamma(T_r)$  в каждой точке  $T_r$  вместо экстраполированных величин  $\Delta\gamma_V(0)$ ,  $\Delta\gamma_H(0)$ ,  $\Delta\gamma_{SMN}(0)$  дало бы для смеси E7 соотношения  $S > S_V > S_{SMN} > S_H$  между абсолютными значениями параметра порядка в согласии с неравенствами  $\sigma > \sigma_V = 0 > \sigma_{SMN} > \sigma_H$  в этих точках и известными данными независимых методов оптики, спектроскопии и ЯМР [1].

При одинаковых значениях  $\Delta T \leq 15^\circ$  величины  $S(\Delta T)$  для смеси E7 лежат в области близких между собой абсолютных величин  $S(\Delta T)$  для узких нематических фаз 5CB, 7CB и 8OCB [10], что согласуется со следствиями формулы (18). В более широкой нематической фазе E7 параметр порядка  $S(\Delta T)$  достигает более высоких значений, что позволяет более детально исследовать зависимость

$\gamma_m(S)$  для этой смеси по сравнению с 5CB, 7CB [1]. К тому же точность определения значений  $\gamma_m$  с компонентами  $L_\perp$  (рис. 1) существенно выше, чем при использовании величин  $L_\perp$  по данным спектрального метода [10].

**Зависимость  $\gamma_m(S)$ .** Для чистых нематических фаз 5CB и 7CB известна зависимость  $\gamma_m(T)$  [1], связанная с температурным изменением следующих факторов: анизотропии локального координационного окружения молекул, параметра ориентационной упорядоченности  $S(T)$  молекул, анизотропных межмолекулярных стерических и электромагнитных взаимодействий ближнего и дальнего порядков. Предпосылкой проявления этих факторов в смеси E7 является то, что в бифенильном и терфенильном остовах  $\alpha$ -молекул смеси фенильные кольца связаны  $\pi$ -электронным сопряжением вдоль соединяющих их химических связей с относительно низкими энергиями изменения двугранных углов  $\varphi$  между кольцами [16]. Это определяет чувствительность значения  $\varphi(\mathbf{r})$  для молекулы в точке  $\mathbf{r}$  и сил осцилляторов  $F_{\pi\pi}(\varphi) \propto \cos^2\varphi(\mathbf{r})$  [16] длинноволновых электронных  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов данной молекулы к анизотропии ее локального координационного окружения в этой точке (стерическим эффектам локальной упаковки). В нематической фазе смеси параметр конформационного состояния  $Q_2^\alpha = \langle \cos^2\varphi \rangle_\alpha$  для ансамбля  $\alpha$ -молекул смеси определяет средние значения  $F_{\pi\pi}^\alpha = \langle F_{\pi\pi}(\varphi) \rangle_\alpha \propto Q_2^\alpha$  и параметры  $\Gamma^\alpha \{ \gamma_m^\alpha, \Delta\gamma_\alpha \}$ . Уплотнение  $\alpha$ -молекул в нематической фазе с ростом анизотропии их координационного окружения и параметров порядка  $S_\alpha$  ведет к росту величин  $Q_2^\alpha$  относительно их равновесных значений  $Q_{2i}^\alpha$  в изотропной фазе согласно зависимости [1,16]

$$Q_2^\alpha = Q_{2i}^\alpha + \eta_\alpha S_\alpha^2 \quad (38)$$

с коэффициентами  $\eta_\alpha > 0$ .

К нестерическим механизмам изменения  $\Gamma^\alpha$  относятся индукционные диполь-дипольные [17] и другие электродинамические межмолекулярные взаимодействия, зависящие от углов  $\theta(\mathbf{r})$  ориентации молекул по отношению к директору  $\mathbf{n}$  и влияющие на силы осцилляторов  $F^{(q)}$  и длины волн  $\lambda_q$  молекулярных переходов из основного в  $q$ -ые возбужденные состояния.

В нематической фазе смеси зависимость величин  $\Gamma^\alpha$  от  $S_\alpha$  дается выражением [18]

$$\Gamma^\alpha(\lambda, S_\alpha) = \Gamma_0^\alpha(\lambda) + \sum_{k \geq 2} \Gamma_k^\alpha(\lambda) S_\alpha^k. \quad (39)$$

Отсутствие линейного по  $S_\alpha$  слагаемого в (38), (39) обусловлено симметрией тензорного параметра ориентационного порядка  $\mathbf{S}_\alpha = S_\alpha(\mathbf{n}_i\mathbf{n}_k - \delta_{ik}/3)$  [19] для  $\alpha$ -молекул в нематической фазе и отсутствием инварианта  $\text{Sp}\mathbf{S}_\alpha = 0$  (здесь  $n_{i,k}$  – компоненты директора  $\mathbf{n}$ ). Для  $\Gamma^\alpha = \gamma_m^\alpha$  слагаемые низшего порядка по  $S_\alpha$  в (39) имеют четные значения  $k$  и даются следующими выражениями

$$\Gamma_0^\alpha = \{(D/3)\Sigma_q\Phi_q(\lambda)[F_{00}^{(q)} + F_{02}^{(q)}Q_{2i}]\}_\alpha, \quad (40)$$

$$\Gamma_2^\alpha = \{(D\eta/3)\Sigma_q\Phi_q(\lambda)F_{02}^{(q)}\}_\alpha, \quad (41)$$

$$\Gamma_4^\alpha = \{(D/3)\Sigma_q\Phi_q(\lambda)[F_{20}^{(q)} + F_{22}^{(q)}K_2Q_{2i}]\}_\alpha, \quad (42)$$

$$\Gamma_6^\alpha = \{(D\eta K_2/3)\Sigma_q\Phi_q(\lambda)F_{22}^{(q)}\}_\alpha. \quad (43)$$

Здесь  $D = \text{const}$ ,  $\Phi_q(\lambda) = \lambda^2\lambda_q^2/(\lambda^2 - \lambda_q^2)$ . Коэффициенты  $F_{\mu\nu}^{(q)}$  характеризуют влияние конформации молекулы и межмолекулярных взаимодействий на силу осциллятора  $F^{(q)}$  молекулярного перехода в  $q$ -ое возбужденное состояние [18]. Параметр  $K_2 = \langle P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi \rangle / \langle S Q_2 \rangle$  отражает корреляцию между ориентационной ( $\theta$ ) и конформационной ( $\varphi$ ) степенями свободы молекул,  $P_2(\cos\theta) = (3\cos^2\theta - 1)/2$ . Для нематических фаз гомологов пСВ величина  $K_2 > 1$  близка к единице [1]. Из анализа [18] и выражений (38), (40)–(43) следует, что коэффициенты  $\Gamma_2^\alpha \propto \eta_\alpha$  обусловлены изменением сил осцилляторов  $F^{(q)}$  за счет изменения конформации ароматических остовов  $\alpha$ -молекул смеси. Коэффициенты  $\Gamma_4^\alpha$  отражают влияние на  $F^{(q)}$  межмолекулярных взаимодействий, а коэффициенты  $\Gamma_6^\alpha$  связаны с зависимостью  $F^{(q)}$  от обоих этих факторов.

С учетом малого числа реперных точек  $T_r$  для смеси Е7 ограничимся в формуле (39) значениями  $k = 4$ . Подстановка выражений (39)–(43) в формулу (13) для  $\gamma_m$  дает представление

$$\gamma_m(\lambda, S) = \Sigma_{k \geq 0} \Gamma_k(\lambda) S^k. \quad (44)$$

В отличие от (39) здесь сумма по  $k$  включает слагаемые обеих четностей. Используем разность  $\Delta S_\alpha = S_\alpha - S$  и выразим коэффициенты (44) в виде

$$\Gamma_0 = \Sigma_\alpha x_\alpha [\Gamma_0^\alpha + \Gamma_2^\alpha (\Delta S_\alpha)^2 + \Gamma_4^\alpha (\Delta S_\alpha)^4], \quad (45)$$

$$\Gamma_1 = 2\Sigma_\alpha x_\alpha \Delta S_\alpha [\Gamma_2^\alpha + 2\Gamma_4^\alpha (\Delta S_\alpha)^2], \quad (46)$$

$$\Gamma_2 = \Sigma_\alpha x_\alpha [\Gamma_2^\alpha + 6\Gamma_4^\alpha (\Delta S_\alpha)^2], \quad (47)$$

$$\Gamma_3 = 4\Sigma_\alpha x_\alpha \Gamma_4^\alpha \Delta S_\alpha, \quad (48)$$

$$\Gamma_4 = \Sigma_\alpha x_\alpha \Gamma_4^\alpha. \quad (49)$$

Для смеси Е7 значения  $\Delta S_\alpha < 0,1$  и в квадратных скобках формул (45)–(47) можно пренебречь членами  $\propto (\Delta S_\alpha)^k$  с  $k \geq 2$ . Поскольку  $\Sigma_\alpha x_\alpha \Delta S_\alpha = 0$ , то для одной части  $\alpha$ -молекул смеси значения  $\Delta S_\alpha$  положительны, а для другой – отрицательны. В суммах  $\Gamma_{1,3}$  взаимная компенсация малых слагаемых  $\propto \Delta S_\alpha$  разного знака позволяет пренебречь величинами  $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$  и  $\Gamma_3 \ll \Gamma_4$ . В результате имеем зависимость  $\gamma_m(\lambda, S) = \Gamma_0(\lambda) + \Gamma_2(\lambda)S^2 + \Gamma_4(\lambda)S^4$  (50) с коэффициентами  $\Gamma_k(\lambda) = \Sigma_\alpha x_\alpha \Gamma_k^\alpha$ .

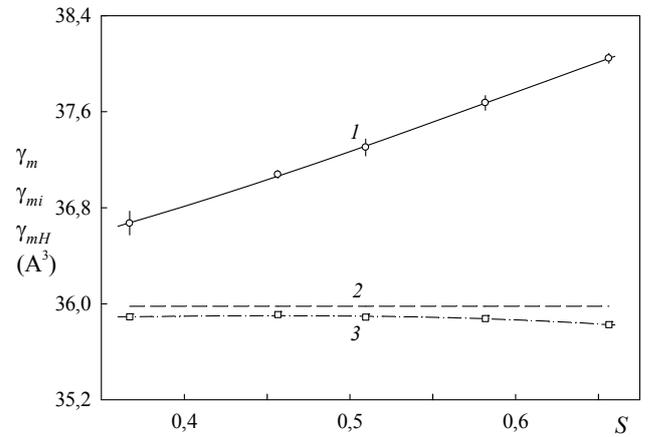


Рис. 4. Зависимости величин  $\gamma_m$  (1),  $\gamma_{mi}$  (2) и  $\gamma_{mH}$  (3) от  $S$  в нематической фазе смеси Е7 при  $\lambda = 0,589$  мкм. Сплошная и штрих-пунктирные линии – зависимости (50) с приведенными в тексте коэффициентами

Fig. 4. Dependences of  $\gamma_m$  (1),  $\gamma_{mi}$  (2) and  $\gamma_{mH}$  (3) on  $S$  in the nematic phase of mixture E7 at  $\lambda = 0,589$   $\mu\text{m}$ . The solid and dashed-dotted lines are the dependences (50) with the coefficients given in the text

Согласно (10) и (12), величина  $\gamma_m$  определяется выражением

$$\gamma_m = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3 = [(\epsilon_{\parallel} - 1)/f_{\parallel} + 2(\epsilon_{\perp} - 1)/f_{\perp}]/(12\pi N) \quad (51)$$

с компонентами  $f_j$  (6). Зависимости  $\gamma_m(S)$  и  $\gamma_{mH}(S)$  вместе с постоянным значением  $\gamma_m^{SMN} = \gamma_{mi}$  приведены на рис. 4. При  $\lambda = 0,589$  мкм аппроксимация значений  $\gamma_m(S)$  функцией (50) методом наименьших квадратов дает коэффициенты  $\Gamma_0 = 35,88 \pm 0,05$ ;  $\Gamma_2 = 6,27 \pm 0,38$  и  $\Gamma_4 = -2,91 \pm 0,67$   $\text{\AA}^3$  при  $R = 0,99965$ . Значение  $\Gamma_0$  согласуется с  $\gamma_{mi} = 35,99$   $\text{\AA}^3$  и показывает, что изменение  $\gamma_m$  при переходе I–N связано с изменением  $S$ . Величины  $\Gamma_0$  и  $\Gamma_2$  для смеси Е7 близки к аналогичным величинам 36,39 и 4,04  $\text{\AA}^3$  для нематика 7СВ при  $\lambda = 0,589$  мкм [1], что

отвечает близости значений  $M$  и  $M_{7\text{св}}$ . Для нематической фазы ЖК 4-бутилоксибензилиден-4'-октиланилина (4O.8) [20] с таким же интервалом изменения  $S$ , как для смеси E7, аппроксимация зависимости  $\gamma_m(S)$  функцией (39) дала пренебрежимо малое значение  $\Gamma_6$ . Точность величин  $\Gamma_{0,2,4}$  для смеси E7 совпадает с точностью соответствующих величин для 4O.8 [20], а отношение  $\Gamma_2/\Gamma_0 = 0,175$  для E7 близко к  $0,156$  для 4O.8 при  $\lambda = 0,633$  мкм. Функция (50) с указанными коэффициентами для смеси E7 монотонно возрастает от минимума при  $S_{\text{min}} = 0$  с перегибом при  $S_{\text{inf}} = (-\Gamma_2/6\Gamma_4)^{1/2} \approx 0,6$  до недостижимого максимума при  $S_{\text{max}} = (-\Gamma_2/2\Gamma_4)^{1/2} \approx 1,038$ . При  $S = 1$  величина  $\gamma_m(0) = 39,24 \text{ \AA}^3$  согласуется со значением  $39,34 \text{ \AA}^3$ , найденным выше из табличных данных. Это показывает взаимную согласованность температурных зависимостей (36) для величин  $Q$ ,  $Q(1 + \sigma)$ ,  $\delta\gamma$  и функции (50) для изменения  $\gamma_m(S)$ .

Использование аппроксимирующей функции (50) с дополнительным слагаемым  $\Gamma_6(\lambda)S^6$  дает коэффициенты  $\Gamma_0 = 35,81 \pm 0,22$ ;  $\Gamma_2 = 7,24 \pm 2,76$ ;  $\Gamma_4 = -6,66 \pm 10,52$  и  $\Gamma_6 = 4,45 \pm 12,45 \text{ \AA}^3$  при  $R = 0,99969$ . При совпадении знаков и близости значений для данных и приведенных выше коэффициентов  $\Gamma_{0,2,4}$  многократное повышение ошибок этих коэффициентов указывает на неадекватность учета слагаемого  $\propto S^6$  в (50) из-за малого числа реперных точек  $T_r$  в нематической фазе смеси E7.

Неизменность величины  $\gamma_m^{\text{SMN}} = \gamma_{mi}$  в нематической фазе соответствует априорному предположению о точной взаимной компенсации вкладов в среднее значение  $\gamma_m$  от всех возможных механизмов изменения поляризуемости молекул в ЖК, что является нефизическим.

Зависимость  $\gamma_{mH}(S) = \gamma_{mV}(S)$  на рис. 4 немонотонна. Ее аппроксимация функцией (50) дает значения  $\Gamma_{0H} = 35,84 \pm 0,03$ ;  $\Gamma_{2H} = 0,63 \pm 0,25$  и  $\Gamma_{4H} = -1,51 \pm 0,43 \text{ \AA}^3$  при  $R = 0,9579$ . Величина  $\Gamma_{0H}$  согласуется с  $\Gamma_0$ , а знаки  $\Gamma_{kH}$  и  $\Gamma_k$  совпадают, однако  $\Gamma_{2H} \approx 0,1\Gamma_2$  и  $\Gamma_{4H} \approx 0,5\Gamma_4$ . В рамках данной модели относительный вклад изменения конформации молекул (межмолекулярных взаимодействий) в зависимость  $\gamma_{mH}(S)$  существенно занижен (завышен). Функция  $\gamma_{mH}(S)$  с данными коэффициентами возрастает от минимума при  $S_{\text{min}} = 0$  с перегибом при  $S_{\text{inf}} \approx 0,264$  до максимального значения  $35,90 \text{ \AA}^3$  при  $S_{\text{max}} \approx 0,457$ . Пределу  $S = 1$  отвечает величина  $\gamma_{mH}(0) = 34,96 \text{ \AA}^3$ , которая заметно меньше значения  $35,70 \text{ \AA}^3$ , полученного выше из табличных данных. Соотношение близких модельных величин  $\gamma_m^{\text{SMN}} = \gamma_{mi}$  и  $\gamma_{mH} = \gamma_{mV}$  с экспериментальными значениями

$\gamma_m$  на рис. 4 показывает неадекватность данных моделей, связанную с априорным и произвольным характером представлений, на которых эти модели основаны.

## Выводы

Результаты данной работы для одноосных ЖК-смесей относятся к оптической области и сводятся к следующему.

- В системе осей ( $j$ ) эллипсоида рефракции смеси установлена связь компонент одноосных тензоров Лорентца ( $L_j$ ) и локального поля ( $f_j$ ) для смеси с компонентами  $L_j^\alpha$  и  $f_j^\alpha$  аналогичных тензоров для образующих смесь молекул сорта  $\alpha$ .
- Получена связь компонент  $\epsilon_j$  тензора диэлектрической проницаемости смеси с компонентами  $f_j$  и компонентами  $\gamma_j$  молекулярной поляризуемости, усредненными по ориентациям молекул и составу смеси. Показано, что эта связь имеет тот же вид, что для однокомпонентных одноосных ЖК.
- С учетом этого на примере нематической смеси E7 впервые реализован метод определения компонент  $L_j(T)$  для одноосных ЖК-смесей с использованием зависимости  $n_j(T, \lambda)$  показателей преломления смеси от длины световой волны  $\lambda$  в видимой области прозрачности.
- Установлена связь материального параметра порядка  $S(T, \lambda)$  смеси с параметрами ориентационного порядка  $S_\alpha(T)$  и анизотропией поляризуемости  $\Delta\gamma_\alpha(T, \lambda)$  молекул, составляющих смесь. Разлит и для смеси E7 реализован метод определения температурной зависимости  $S(T, \lambda)$  с использованием экспериментальных значений  $n_j(T, \lambda)$  и  $L_j(T)$ .
- Получены экспериментальные зависимости  $\gamma_m(T)$  и  $\gamma_m(S)$  средней молекулярной поляризуемости  $\gamma_m$  для смеси E7 и теоретическая полиномиальная зависимость  $\gamma_m(S)$ , коэффициенты которой обусловлены стерическими (изменением конформации ароматических остовов молекул) и электродинамическими межмолекулярными взаимодействиями. Найденные значения и знаки этих коэффициентов для смеси E7 коррелируют с теми же для нематических фаз компонентов этой смеси и других ЖК с конформационно-лабильными молекулами.
- Экспериментальные зависимости  $L_j(T)$ ,  $\delta\gamma(T)$  и  $\gamma_m(S)$  для смеси E7 существенно отличаются от аналогичных зависимостей, которые отвечают бытующим в литературе по ЖК априорным и произвольным представлениям о свойствах тензоров  $L$ ,  $f$  и  $\gamma$ .

Это дает основу для объективного изучения и понимания молекулярной природы оптических свойств одноосных ЖК-смесей.

### Список литературы / References

1. 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].
2. Аверьянов Е. М. Структурная и оптическая анизотропия смешанных жидких кристаллов // *Кристаллография*. 1981. Т. 26, № 4. С. 673–676. [Aver'yanov E.M. Structural and optical anisotropy of mixed liquid crystals. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1981, **26** (4), 381–384].
3. Аверьянов Е. М., Адоменас П. В., Жуйков В. А., Зырянов В. Я. Особенности ориентационной упорядоченности молекулярных фрагментов и характер фазового перехода нематик – смектик-А в жидких кристаллах // *ЖЭТФ*. 1986. Т. 91, № 2. С. 552–559. [Aver'yanov E.M., Adomenas P.V., Zhuikov V.A., Zyryanov V.Ya. Features of the orientational order of molecular fragments and character of the nematic – smectic-A phase transition in liquid crystals. *Sov. Phys. JETP*, 1986, **64** (2), 325–329].
4. 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].
5. Jones F., Reeve T.J. Order Parameters of Dyes in a Biphenyl/Terphenyl Liquid Crystal Mixture. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1978, **41**, 99–110. DOI: 10.1080/00268948008072427.
6. Ivashchenko H.V., Rumyantsev V.G. Dyes in Liquid Crystals. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1987, **150A**, 1–168. Special Topics XXVI, ISBN: 2-88124-244-8.
7. Томилин М. Г., Пестов С. М. Свойства жидкокристаллических материалов. СПб. : Политехника, 2005, 296 с. [Tomilin M.G., Pestov S.M. Properties of liquid-crystalline materials, St.-Petersburg : Politekhnik, 2005, 296 p. (in Russ.)].
8. Haller I. Thermodynamic and static properties of liquid crystals. *Progr. in Solid St. Chem.*, 1975, **10** (2), 103–118. DOI: 10.1016/0079-6786(75)90008-4.
9. Bahadur B., Sarna R.K., Bhide V.G. Refractive Indices, Density and Order Parameter of Some Technologically Important Liquid Crystalline Mixtures. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Lett.*, 1982, **72** (5), 139–145. DOI: 10.1080/01406568208084050.
10. Aver'yanov E.M., Zhuikov V.A., Zyryanov V.Ya., Shabanov V.F. Anisotropy of the local field in uniaxial liquid crystals. *Sov. Phys. JETP*. 1984, **59** (6), 1227–1233].
11. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля и дисперсия показателей преломления в одноосных жидких кристаллах // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2008. Т. 8, № 4. С. 26–35. [Aver'yanov E.M. Anisotropy of the local field and dispersion of refractive indices in uniaxial liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008, **8** (4), 26–35].
12. Saupé A., Maier W. Methoden zur Bestimmung des Ordnungsgrades nematischer kristallinflüssiger Schichten. Der Ordnungsgrad von Azoxyanisol. *Z. Naturforschg.*, 1961, **16a** (8), 816–824. DOI: 10.1515/zna-1961-0811.
13. Krishnamurti D., Subramanyam H.S. Polarization Field and Molecular Order in Smectic Liquid Crystals. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1975, **31** (1–2), 153–159. DOI: 10.1080/15421407508082867.
14. Hendricks S.B., Jefferson M.E. On the optical anisotropy of molecular crystals. I. Experimental. *J. Opt. Soc. Am.*, 1933, **23** (9), 299–307. DOI: 10.1364/JOSA.23.000299.
15. Vuks M.F. Determination of the optical anisotropy of aromatic molecules from the double refraction of crystals. *Opt. Spectrosc.*, 1966, **20** (4), 361–368.
16. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск : Изд. СО РАН, 2004. 470 с. [Aver'yanov E.M. Steric effects of substituents and mesomorphism. Novosibirsk : Publ. House of the Siberian Branch of the Russ. Acad. Sci., 2004, 470 p. (in Russ.). DOI: 10.13140/RG.2.1.5146.6726].
17. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф. Структурная упорядоченность одноосных жидких кристаллов и эффективная молекулярная поляризуемость // *Кристаллография*. 1981. Т. 26, № 1. С. 174–177. [Aver'yanov E.M., Shabanov V.F. Structural ordering of uniaxial liquid crystals and effective molecular polarizability. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1981, **26** (1), 96–98].
18. 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].
19. De Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993, 597 p.
20. Аверьянов Е. М. Изменение поляризуемости молекул при фазовых переходах изотропная жидкость – нематик – смектик А – кристалл В 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. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.6].

Поступила в редакцию 14.01.2019 г.  
Received 14 January 2019