

Физика

Научная статья

УДК: 535.31, 535.343.2, 535.555, 539.22, 539.216.2

АНИЗОТРОПИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ И ПЛОТНОСТЬ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
МОЛЕКУЛ В ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ НЕМАТИКЕ FNLC919

Евгений Михайлович Аверьянов*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН,
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 20.03.2025

Одобрена 21.04.2025

Принята 28.04.2025

Ключевые слова:

ферроэлектрические
нематики,
смесь FNLC919,
смесь M5,
анизотропия
тензора Лорентца,
анизотропия ближнего
порядка,
анизотропия локального
поля, плотность
поляризуемости

АННОТАЦИЯ

Пониманию молекулярной природы ферроэлектрических нематиков N_F могут помочь сведения об анизотропии парной корреляционной функции $g_2(\mathbf{r})$ межмолекулярных расстояний $\mathbf{r}$, усредненной по ориентациям молекул; о степени ориентационной упорядоченности молекул S относительно директора $\mathbf{n}$; о компонентах молекулярной поляризуемости γ_j , усредненных по молекулярному ансамблю в системе координат директора с осями параллельно ($j = \parallel$) и перпендикулярно оси $\mathbf{n}$ ($j = \perp$). Ключ к этой информации для одноосного жидкого кристалла (ЖК) дают экспериментальные значения компонент L_j тензора Лорентца, от которых зависят компоненты $f_j(\lambda)$ тензора локального поля световой волны с длиной λ . В данной работе определены экспериментальные значения компонент L_j и компонент $P_j = \gamma_j/v$ плотности поляризуемости молекул для ферроэлектрической нематической смеси FNLC919 с известными показателями преломления $n_j(\lambda)$ в области прозрачности $\lambda = 0,4 \div 0,75$ мкм при комнатной температуре. Здесь v – объем, приходящийся на молекулу в среде. С учетом анизотропии компонент L_j найдена анизотропия сфероидальной поверхности $F(\mathbf{r})$, которая отвечает условию $g_2(\mathbf{r}) = \text{const}$ и характеризует локальную анизотропию ЖК. Отмечены сходные черты и особенности компонент $L_j, f_j(\lambda)$ для смеси FNLC919 с теми же для неполярных нематиков и других одноосных сред. Установлена связь анизотропии компонент L_j с температурными зависимостями $n_j(T)$ в фазе N_F . Это коррелирует с изменением $n_j(T)$ в N_F -фазе другой известной смеси M5. Установлены ограничения на среднее значение и анизотропию компонент $P_j(\lambda)$. Эти ограничения обусловлены анизотропией компонент $f_j(\lambda)$. Выявлены спектральные особенности функций $P_j(\lambda)$ и их следствия.

DOI:

10.18083/LCAppl.2025.2.89

EDN:

<https://elibrary.ru/dyyljq>

Для цитирования:

Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля и плотность поляризуемости молекул в ферроэлектрическом нематике FNLC919 // Жидк. крист. и их практич. использ. 2025. Т. 25, № 2. С. 89–97.

Physics

Research Article

ANISOTROPY OF LOCAL FIELD AND POLARIZABILITY DENSITY
OF MOLECULES IN FERROELECTRIC NEMATIC FNLC919

Evgeniy M. Aver'yanov*

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC Siberian Branch RAS, Krasnoyarsk, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 20 March 2025

Approved 21 April 2025

Accepted 28 April 2025

Key words:

ferroelectric nematics,
mixture FNLC919,
mixture M5,
anisotropy of Lorentz tensor,
short-range anisotropy,
local field anisotropy,
polarizability density

Understanding the molecular nature of ferroelectric nematics N_F can be aided by the following information: the anisotropy of the pair correlation function $g_2(\mathbf{r})$ of intermolecular distances $\mathbf{r}$, averaged over the orientations of molecules; the degree of orientation ordering of molecules S with respect to director $\mathbf{n}$; the molecular polarizability components γ_j averaged over the molecular ensemble in the director's coordinate system with axes parallel ($j = \parallel$) and perpendicular ($j = \perp$) to the $\mathbf{n}$ -axis. For a uniaxial liquid crystal (LC), the key to this information is provided by the experimental values of the Lorentz tensor components L_j . The components $f_j(\lambda)$ of the local-field tensor of light wave with the wavelength λ depend on the components L_j . In this work, the experimental values of the components L_j and the components $P_j = \gamma_j/v$ (where, v is the volume per molecule in the medium) of the polarizability density of molecules were determined for a ferroelectric nematic mixture FNLC919 with known refractive indices $n_j(\lambda)$ in the transparency range $\lambda = 0,4 \div 0,75 \mu\text{m}$ at room temperature. Taking into account the anisotropy of the components L_j , the anisotropy of spheroidal surface $F(\mathbf{r})$ was found, which meets the condition $g_2(\mathbf{r}) = \text{const}$ and characterizes the local anisotropy of the LC. Similar and distinguishing features of the components $L_j, f_j(\lambda)$ for the FNLC919 mixture in comparison with those for nonpolar nematics and other uniaxial media were noted. A relationship between the anisotropy of the L_j components and the temperature dependencies of $n_j(T)$ in the N_F phase was established. This relationship correlates with the change of $n_j(T)$ in the N_F -phase of the other known mixture M5. The constraints on the mean value and the anisotropy of the components $P_j(\lambda)$ have been set. These constraints are due to the anisotropy of the components $f_j(\lambda)$. The spectral features of the $P_j(\lambda)$ functions and their implications were elucidated.

DOI:

10.18083/LCAppl.2025.2.89

EDN:

<https://elibrary.ru/dyyljq>

For citation:

Aver'yanov E. M. Anisotropy of local field and polarizability density of molecules in ferroelectric nematic FNLC919. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2025, **25** (2), 89–97 (in Russ.).

Введение

Современный период развития химии и физики жидких кристаллов (ЖК) отмечен большим интересом к молекулярной природе и свойствам недавно открытых ферроэлектрических нематиков (N_F) [1–3], сулящих новые практические применения. На фоне впечатляющих успехов синтеза соединений и смесей с N_F -фазой [4–8] понимание молекулярной природы этих объектов остается пока на скромном уровне. Модельные представления работы [9], учитывающие некоторые важные особенности химической и электронной структуры первых соединений с N_F -фазой [1–3] при специфических предположениях о локальной упаковке молекул, обнадежили химиков-синтетиков [4–8], оснащенных квантово-химическими методами расчета электронных свойств мезогенных молекул и межмолекулярных взаимодействий ближнего порядка.

Для развития адекватных физических представлений о молекулярной природе N_F -фазы необходима, в частности, более детальная информация следующего характера: о локальной анизотропии парной корреляционной функции $g_2(\mathbf{r})$ межмолекулярных расстояний $\mathbf{r}$, усредненной по ориентациям молекул; о степени ориентационной упорядоченности молекул S относительно директора $\mathbf{n}$; о компонентах молекулярной поляризуемости γ_j , усредненных по молекулярному ансамблю в системе координат директора с осями параллельно ($j = \parallel$) и перпендикулярно ($j = \perp$) оси $\mathbf{n}$; об анизотропии диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий на мезоскопических масштабах $R_m < R \ll R_M$ между молекулярным (R_m) и макроскопическим (R_M).

Ключ к этой информации для одноосных ЖК дают экспериментальные значения компонент L_j тензора Лорентца, которые определяют анизотропию компонент

$$f_j(\lambda) = 1 + L_j[\varepsilon_j(\lambda) - 1] \quad (1)$$

тензора локального поля световой волны [10]. Здесь $\varepsilon_j(\lambda)$ – компоненты тензора диэлектрической проницаемости ЖК. Компоненты $f_j(\lambda)$ связывают амплитуды локального $E_j^{loc}(\lambda) = f_j(\lambda)E_j(\lambda)$ и макроскопического электрических полей световой волны в ЖК. Анизотропия компонент L_j является индикатором анизотропии резонансных межмолекулярных взаимодействий между дипольными моментами молекул, индуцированными локальным по-

лем световой волны. Анизотропия компонент L_j также связана с анизотропией сфероидальной поверхности $F(\mathbf{r})$, которая отвечает условию $g_2(\mathbf{r}) = \text{const}$ и характеризует локальную анизотропию ЖК на мезоскопических масштабах [10].

Значения L_j необходимы и для определения компонент

$$\gamma_j = [\varepsilon_j(\lambda) - 1]/[4\pi N f_j(\lambda)]. \quad (2)$$

Здесь $N = 1/v$ – число молекул в единице объема ЖК, v – объем, приходящийся на молекулу в ЖК. В отсутствие данных по плотности одноосной среды свойства компонент γ_j отражаются свойствами компонент безразмерной плотности поляризуемости:

$$P_j(\lambda) = 4\pi N \gamma_j(\lambda) = [\varepsilon_j(\lambda) - 1]/f_j(\lambda). \quad (3)$$

Для одноосных сред при фиксированной температуре T компоненты $L_j(T)$ можно определить методом [11] с использованием показателей преломления $n_{\parallel,\perp}(T, \lambda_i)$ при нескольких длинах λ_i световой волны в области прозрачности. Для ряда нематиков N_F известны зависимости $\Delta n(T) = n_{\parallel} - n_{\perp}$ [4, 12] и $n_{\parallel,\perp}(T)$ [13] при отдельных значениях λ_i , а также зависимости $\Delta n(T)$ при нескольких значениях λ_i [8] и зависимость $\Delta n(\lambda)$ в широком интервале изменения λ при фиксированном значении T [14]. В единственной пока работе [15] для известной ферроэлектрической нематической смеси FNLC919 [14–16] измерены зависимости $n_{\parallel,\perp}(\lambda)$ в интервале $\lambda = 0,4 - 0,75$ мкм при комнатной температуре. Цель настоящей работы: определение компонент L_j для смеси FNLC919 и демонстрация отмеченных следствий этих данных.

Компоненты L_j и локальная анизотропия нематика FNLC919

Метод определения параметра $L_{\perp}$ ($L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$) для однокомпонентных, статистически упорядоченных одноосных ЖК [11] был обобщен на одноосные смеси [17], состоящие из молекул разного сорта α с молярной концентрацией x_{α} ($\sum_{\alpha} x_{\alpha} = 1$). Для таких смесей компоненты $f_j^{\alpha}(\omega)$ тензора локального поля, действующего на молекулы сорта α , определяются выражением [17]

$$f_j^{\alpha}(\lambda) = 1 + L_j^{\alpha}[\varepsilon_j(\lambda) - 1]. \quad (4)$$

Здесь $\sum_j L_j^{\alpha} = 1$. Для смеси формулы (1)–(3) имеют тот же вид с компонентами [17]

$$L_j = \sum_{\alpha} x_{\alpha} L_j^{\alpha}, \quad \sum_j L_j = \sum_{\alpha} x_{\alpha} (\sum_j L_j^{\alpha}) = 1, \quad (5)$$

$$f_j = \sum_{\alpha} x_{\alpha} f_j^{\alpha} = 1 + L_j [\varepsilon_j(\lambda) - 1], \quad \gamma_j = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \gamma_j^{\alpha}, \quad (6)$$

усредненными по составу смеси.

Коммерческая смесь FNLC919 (*Merk Electronics*) имеет последовательность фазовых переходов I–80°–N₁–44°–N–32°–N_F–8°–Cr между изотропной (I), нематическими (N₁, N, N_F) и кристаллической (Cr) фазами при указанных температурах (в градусах Цельсия) [14–16]. Значения $n_{||, \perp}(\lambda)$ при $t_{N-NF} - t = 9^\circ$ в интервале $\lambda = 0,4 - 0,75$ мкм аппроксимированы формулой [15]

$$n_j = A_j + B_j/\lambda^2 + C_j/\lambda^4 \quad (7)$$

с параметрами, указанными в табл. 1.

Таблица 1. Параметры формулы (7) для смеси FNLC919 [15]

Table 1. Parameters of the equation (7) for the FNLC919 mixture [15]

n_j	A_j	$B_j, \text{мкм}^2$	$C_j, \text{мкм}^4$
$n_{ }$	1,617	$1,342 \times 10^{-2}$	$3,610 \times 10^{-3}$
$n_{\perp}$	1,415	$9,954 \times 10^{-3}$	$2,010 \times 10^{-3}$

В рамках процедуры [11, 17] определения параметра $L_{\perp}$ для одноосного ЖК с $\Delta n > 0$ используются величины $\varepsilon_j = n_j^2$, $\varepsilon_m = (\varepsilon_{||} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $\varepsilon_a = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}$, $Q = \varepsilon_a/(\varepsilon_m - 1)$, $\gamma_m = (\gamma_{||} + 2\gamma_{\perp})/3$ и параметры

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

$$b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6 + Q)/Q]^2. \quad (8)$$

Искомое значение $L_{\perp}$ дается выражением [11]

$$L_{\perp} = L_{\perp k} - [(\varepsilon_m + 2)/12(\varepsilon_m - 1)] \times$$

$$\times \{(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}\}. \quad (9)$$

Здесь $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$, и при $L_{\perp} = L_{\perp k}$ имеем $f_a = f_{||} - f_{\perp} = (L_{\perp k} - L_{\perp})(\varepsilon_m - 1)(3 + Q) = 0$. При заданной температуре T в формулы (8) входит функция $b(\lambda, T)$, зависящая от неизвестной функции $\gamma_m(\lambda, T)$. Без априорных предположений о свойствах этой функции величина $L_{\perp}$ определяется следующим образом [11]. При известных значениях

$\varepsilon_j(\lambda_i, T)$ для реперов λ_i ($i = 1 - p$) функция $b(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_q(T)\lambda^q. \quad (10)$$

Величина $L_{\perp}(T)$ не зависит от λ , и при каждом значении λ_i температуре T в (9) отвечают $q + 2$ неизвестных $\{L_{\perp}^{(q)}, a_0 - a_q\}$. Они находятся из системы $q + 2 = p$ уравнений (9), каждое из которых соответствует одному из реперов λ_i . Проверка адекватности степени q полинома (10) проводится с использованием p возможных сочетаний по $p - 1$ реперов λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$. Каждому из этих сочетаний, пронумерованных индексом μ , отвечают $q + 1$ неизвестных $\{L_{\perp}^{(q-1, \mu)}, a_{0\mu} - a_{(q-1)\mu}\}$, которые находятся из системы $p - 1$ уравнений (9). Каждое из этих уравнений соответствует одному из значений λ_i , входящих в сочетание с номером μ . Согласие среднего значения $\langle L_{\perp}^{(q-1, \mu)} \rangle_{\mu}$ с величиной $L_{\perp}^{(q)}$ служит критерием адекватности степени q полинома (10) [11].

Для смеси FNLC919 по формуле (7) с данными табл. 1 при пяти реперах λ_i ($\lambda_1 = 0,4$; $\lambda_2 = 0,45$; $\lambda_3 = 0,5$; $\lambda_4 = 0,6$ и $\lambda_5 = 0,75$ мкм) были рассчитаны значения $n_j(\lambda_i)$, округленные с точностью 10^{-d} ($d = 3, 4, 5$) и далее используемые в (8), (9) при каждом значении d . В результате оказалось, что при $p = 5$ для каждого значения d система пяти уравнений (9) имеет одно численное решение $\{L_{\perp}^{(3)}, a_0 - a_3\}_{(d)}$ с параметрами $\{L_{\perp}^{(3)}\}_{(3)} = 0,3947$; $\{L_{\perp}^{(3)}\}_{(4)} = 0,4077$ и $\{L_{\perp}^{(3)}\}_{(5)} = 0,4070$. Им отвечает среднее значение $\langle L_{\perp}^{(3)} \rangle_d = 0,4031 \pm 0,0060$.

Для каждого из пяти сочетаний по четыре репера λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_5$ при фиксированном значении d система четырех уравнений (9) также имеет одно численное решение $\{L_{\perp}^{(2, \mu)}, a_{0\mu} - a_{2\mu}\}_{(d)}$. Величины $\langle L_{\perp}^{(2, \mu)} \rangle_{\mu(d)}$, усредненные по пяти индексам μ для каждого значения d , равны $\langle L_{\perp}^{(2, \mu)} \rangle_{\mu(3)} = 0,4027 \pm 0,0022$, $\langle L_{\perp}^{(2, \mu)} \rangle_{\mu(4)} = 0,4035 \pm 0,0016$ и $\langle L_{\perp}^{(2, \mu)} \rangle_{\mu(5)} = 0,4033 \pm 0,0014$. Они гораздо менее чувствительны к точности значений $n_j(\lambda_i)$ и согласуются между собой. Значение $\langle \langle L_{\perp}^{(2, \mu)} \rangle_{\mu} \rangle_d = 0,4031$, усредненное по индексам μ и d , совпадает с величиной $\langle L_{\perp}^{(3)} \rangle_d$. Это показывает адекватность степени $m = 3$ полинома (10). Для учета погрешности компонент L_j для смеси FNLC919 далее принято $L_{\perp} = 0,403 \pm 0,002$ и $L_{||} = 0,194 \pm 0,004$.

Для смеси FNLC919, как и других одноосных жидкокристаллических, молекулярных и полимерных сред с известными значениями компонент L_j [10, 11, 17–19], в видимой области прозрачности выполняется соотношение $L_{\perp}(T) > L_{\perp k}(T, \lambda_i)$. Структурно-оптическая анизотропия таких сред в интервале λ_1 – λ_p характеризуется параметром $\eta = \langle L_{\perp k}(\lambda_i) \rangle_i$, усредненным по значениям $L_{\perp k}(\lambda_i)$ для реперов λ_i [18]. Для неполярных сред с $\Delta n > 0$ корреляция $L_{\perp}(\eta)$ хорошо аппроксимируется функцией [18]

$$L_{\perp}^{(a)} = \eta + (\eta - 1/3)(0,5 - \eta)(33,617 - 56,337\eta). \quad (11)$$

Значения $n_j(\lambda_i)$ для смеси FNLC919 дают среднюю по $d = 3 - 5$ величину $\eta_d = 0,383 \pm 0,002$, которой отвечает значение $L_{\perp}^{(a)} = 0,453 \pm 0,003$, заметно превосходящее $L_{\perp}$. Это отличает полярный нематик FNLC919 от его неполярных аналогов.

Для одноосного нематика отношение $m = c_{\parallel}/c_{\perp} > 1$ осей c_j сфероидальной полости Лорентца, отвечающей условию $g_2(\mathbf{r}) = \text{const}$, связано с величиной $L_{\parallel}$ выражением [10]

$$L_{\parallel} = \frac{1}{m^2 - 1} \left\{ \frac{m \ln[m + (m^2 - 1)^{1/2}]}{(m^2 - 1)^{1/2}} - 1 \right\}. \quad (12)$$

Величине $L_{\parallel} = 0,194 \pm 0,004$ здесь отвечает $m = 1,800 \pm 0,035$. Зависимость анизотропии $\tau = (L_{\parallel} - L_{\perp})/3$ от параметра S ориентационного порядка нематика имеет вид $\tau = \tau_0 S$ [10, 17]. Для смеси FNLC919 имеем $\tau \approx -0,07$, чему при типичном для ферронематиков значении $S \approx 0,7$ [4, 20] отвечают величины $\tau_0 \approx -0,1$ и $L_{0\parallel} = L_{\parallel}(S = 1) \approx 0,1333$. С учетом этого из (12) получаем $m_0 = m(S = 1) \approx 2,53$. При $S = 1$ и плотной упаковке стержнеобразных молекул отношение m_0 должно быть близко к отношению $c_{\parallel}/c_{\perp}$ продольного ($c_{\parallel}$) и поперечного ($c_{\perp}$) размеров молекулы. Для смеси FNLC919 значения m , m_0 ниже тех же для неполярных нематиков с молекулами без длинных концевых фрагментов [10], а также для неполярной нематической смеси E7 [17]. Это может быть обусловлено более плотной упаковкой молекул в сиботактических кластерах, выступающих в качестве структурных единиц смеси FNLC919, что коррелирует с повышенной плотностью изотропной и нематических фаз N, N_X, N_F для другой известной смеси M5 [13] в сравнении с неполярными нематиками и смектиками. Отметим также, что в рамках модели [9] предпосылкой стабильности N_F-фазы являются локальные

кластеры определенного типа из полярных молекул.

Компоненты L_j и зависимости $n_j(T)$

В одноосных нематиках анизотропия компонент $L_j(T)$ связана с особенностями температурных зависимостей $n_j(t)$, $\langle n(t) \rangle = (n_{\parallel} + 2n_{\perp})/3$ и $n_m(t) = (\epsilon_m)^{1/2}$ [19]. При наличии зависимостей

$$n_{\perp}(t) = \langle n \rangle - \Delta n/3, \quad n_{\parallel}(t) = \langle n \rangle + 2\Delta n/3 \quad (13)$$

для фиксированного значения λ можно использовать аппроксимации

$$\langle n(t) \rangle = B_0 + B_1 t, \quad \Delta n(T) = \Delta n_0(1 - T/T_1)^{\beta} \quad (14)$$

с температурами в шкалах Цельсия (t) и Кельвина (T). Подгоночные параметры B_0 , B_1 , $\Delta n_0 = \Delta n(T = 0)$, β и $T_1 > T_{NI}$ (T_{NI} – температура перехода нематик – изотропная жидкость) определяются методом наименьших квадратов. Для каламитных нематиков с малыми и средними значениями $\Delta n(T) > 0$ в видимой области прозрачности на зависимости $n_{\perp}(T)$ может наблюдаться точка минимума T_0 при взаимосвязанных условиях [19]

$$L_{\perp}(T_0) > 1/3, \quad B_1 = \Delta n'(T_0)/3 < 0. \quad (15)$$

Из них первое отвечает значениям $m > 1$ в (12) для каламитных нематиков и не критично к соотношению между $L_{\perp}(T_0)$ и $L_{\perp k}(T_0, \lambda)$, или знаку анизотропии $f_a(T_0, \lambda)$. Формуле (14) соответствует выражение

$$\Delta n'(T) = -\beta \Delta n(T)/(T_1 - T). \quad (16)$$

Из него с учетом (15) следует

$$T_1 - T_0 = \beta \Delta n(T_0)/(3|B_1|). \quad (17)$$

Подстановка сюда $\Delta n(T_0)$ из (14) дает

$$T_1 - T_0 = T_1 \left[\frac{\beta \Delta n_0}{3T_1 |B_1|} \right]^{1/(1-\beta)}. \quad (18)$$

Значение $T_0 = 0$ К отвечает величине

$$|B_{10}| = \beta \Delta n_0/(3T_1). \quad (19)$$

Наличие $T_0 > 0$ К возможно при выполнении неравенств $B_1 < B_{10} < 0$.

Для каламитных нематиков с высокими значениями $\Delta n(T)$ и $L_{\perp}(T)$ в видимой области прозрачности на зависимости $n_{\parallel}(T)$ возможно появление точки максимума T_e при взаимосвязанных условиях [19]

$$B_1 = -2\Delta n'(T_e)/3 > 0, \quad L_{\perp}(T_e) > L_{\perp e}(T_e, \lambda). \quad (20)$$

При этом в нематической фазе производная $n_{\perp}'(T) > 0$. Подстановка (16) в (20) дает

$$T_1 - T_e = 2\beta\Delta n(T_e)/(3B_1). \quad (21)$$

С учетом $\Delta n(T_e)$ в (14) отсюда получаем

$$T_1 - T_e = T_1 \left[\frac{2\beta\Delta n_0}{3T_1 B_1} \right]^{1/(1-\beta)}. \quad (22)$$

Значение $T_e = 0$ К отвечает величине

$$B_{1e} = 2\beta\Delta n_0/(3T_1). \quad (23)$$

Наличие $T_e > 0$ К возможно при выполнении неравенств $B_1 > B_{1e} > 0$, $L_{\perp}(T_e) > L_{\perp e}(T_e, \lambda)$.

Функция $L_{\perp e}(T, \lambda)$, представленная в виде функции $L_{\perp e}(L_{\perp k}, \epsilon_m)$, дается выражением [19]

$$L_{\perp e}(u, \epsilon_m) = 1/3 + \frac{5(3u-1)(2-3u)}{54u(1-2u)(\epsilon_m-1)} \times \left\{ \left[1 + \frac{36(1-2u)[2+u(\epsilon_m-4)]}{25(3u-1)(2-3u)} \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (24)$$

где для компактной записи принято $L_{\perp k} = u$. Для смеси FNLC919 при $t = 23$ °С значения $L_{\perp k}(\lambda_i)$ и $L_{\perp e}(\lambda_i)$ остаются неизменными с точностью 10^{-4} при изменении точности 10^{-d} величин $n_f(\lambda_i)$ в интервале $d = 3 - 5$. Значения $L_{\perp e}(T_r, \lambda)$ монотонно возрастают от $L_{\perp e}(\lambda_1) = 0,4276$ до $L_{\perp e}(\lambda_5) = 0,4485$, что сравнимо с $L_{\perp}^{(a)}$ в (11) и значительно превышает величину $L_{\perp}$. Для N_F -фазы смеси FNLC919 со средней величиной $\Delta n(\lambda_i)$ имеем $L_{\perp k}(T, \lambda_i) < L_{\perp}(T) < L_{\perp e}(T, \lambda_i)$, как и для неполярных нематиков с малой и средней величиной $\Delta n(\lambda_i)$ в видимой области прозрачности [19]. Вследствие этого для N_F -фазы смеси FNLC919 в формуле (14) следует ожидать значений $B_1 < 0$.

Наличие зависимостей $n_f(T, \lambda_r)$ при отдельном значении λ в видимой области прозрачности ЖК позволяет определить значения B_1 , $L_{\perp k}(T, \lambda)$, $L_{\perp e}(T, \lambda)$ и установить ограничения на неизвестный параметр $L_{\perp}(T)$: $L_{\perp k}(T, \lambda) < L_{\perp}(T) < L_{\perp e}(T, \lambda)$ при $B_1 < 0$ или $L_{\perp}(T) > L_{\perp e}(T, \lambda)$ при $B_1 > 0$. В качестве примера рассмотрим смесь М5 неизвестного состава [13] с температурами (°С) фазовых переходов $I-87,6^\circ-N-58,1^\circ-N_X-45,0^\circ-N_F$ в режиме охлаждения и N_F -фазой при комнатной температуре.

На рисунке 1 приведены зависимости $n_f(t)$ для смеси М5 при $\lambda = 0,589$ мкм [13] и зависимости $\Delta n(t)$, $\langle n(t) \rangle$ с результатами их аппроксимации

формулами (13), (14) в интервале $t = 25-64$ °С. Для зависимости $\langle n(t) \rangle$ коэффициенты формулы (14) имеют значения $B_0 = 1,5838 \pm 3,052 \times 10^{-4}$ и $B_1 = -4,0683 \times 10^{-4} \pm 5,822 \times 10^{-6}$ 1/град при коэффициенте корреляции $R = 0,9973$. Эти коэффициенты практически совпадают с теми же для интервала температур $t = 25-58$ °С, охватывающего фазы N_F и N_X . Для N -фазы в интервале $t = 59-64$ °С имеем $B_0 = 1,5790 \pm 0,0032$ и $B_1 = -3,2857 \times 10^{-4} \pm 5,242 \times 10^{-5}$ 1/град при $R = 0,9076$. Значения $B_1 < 0$ и $n_{\perp}'(t) > 0$ в интервале $t = 25-64$ °С указывают на наличие точки минимума t_0 на зависимости $n_{\perp}(t)$ в N -фазе при $t > 64$ °С.

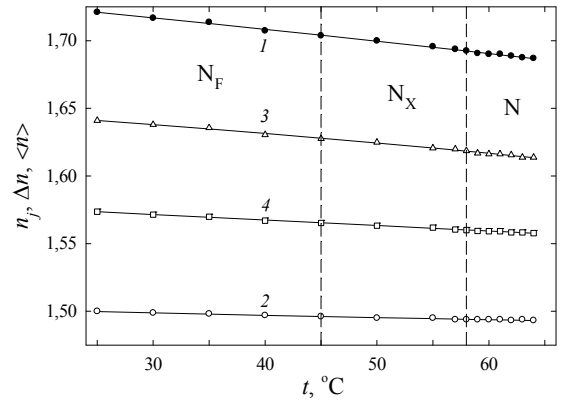


Рис. 1. Температурные зависимости величин $n_{\parallel}$ (1), $n_{\perp}$ (2) [13], $\Delta n + 1,42$ (3) и $\langle n \rangle$ (4) в нематических фазах смеси М5 при $\lambda = 0,589$ мкм. Сплошные линии – аппроксимации формулами (13), (14) с приведенными в тексте коэффициентами. Штриховые линии – температуры переходов N_F-N_X и N_X-N

Fig. 1. Temperature dependencies of $n_{\parallel}$ (1), $n_{\perp}$ (2) [13], $\Delta n + 1,42$ (3) and $\langle n \rangle$ (4) in the nematic phases of the M5 mixture at $\lambda = 0,589$ μm . Solid lines are approximations by formulas (13), (14) with the coefficients given in the text. Dashed lines are the temperatures of the transitions N_F-N_X and N_X-N

Аппроксимация значений $\Delta n(T)$ в интервале $t = 25-64$ °С формулой (14) дает коэффициенты: $\Delta n_0 = 0,3307 \pm 0,0025$; $T_1 = 409,81 \pm 29,65$ К; $\beta = 0,3096 \pm 0,1033$ при $R = 0,9964$. Использование этих коэффициентов вместе с $B_1 = -3,2857 \times 10^{-4}$ 1/град для N -фазы в формуле (18) дает значение $T_1 - T_0 \approx 56^\circ$, чему отвечают величины $t_{NI} - t_0 \approx 7^\circ$ и $t_0 \approx 80,6$ °С. При этом величина $B_{10} = -8,328 \times 10^{-5}$ 1/град в (19) сравнима с ошибкой коэффициента B_1 .

При использовании экспериментальных значений $n_j(t)$ и аппроксимаций (14) в более широком температурном интервале N-фазы смеси M5 значение $t_{N1} - t_0$ может увеличиться.

Интервалу $t = 25 - 64$ °C для смеси M5 при $\lambda_i = 0,589$ мкм отвечают интервалы изменения $L_{\perp k} = 0,379 - 0,375$ и $L_{\perp e} = 0,436 - 0,437$. Для смеси FNLC919 при $t = 23$ °C и $\lambda_i = 0,589$ мкм значения $n_{\parallel} = 1,6857$ и $n_{\perp} = 1,4606$ дают величины $L_{\perp k} = 0,382$ и $L_{\perp e} = 0,444$ близкие к тем же для смеси M5 при 25 °C. Вследствие $B_1 < 0$ для трех нематических фаз смеси M5 можно ожидать, что значения $L_{\perp}(t)$ для этих фаз заключены в интервале $L_{\perp k}(t, \lambda_i) < L_{\perp}(t) < L_{\perp e}(t, \lambda_i)$, как и для смеси FNLC919.

Анизотропия f_a и значения P_j, P_m, P_a

Рассмотрим влияние величины и знака анизотропии f_a на значения $P_j, P_m = 4\pi N\gamma_m$ и $P_a = 4\pi N\gamma_a$, где $\gamma_a = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ с γ_j из (6). Представим величины $f_m = (f_{\parallel} + 2f_{\perp})/3$ и f_a в следующем виде:

$$f_m = (\varepsilon_m + 2)[1 - A(1 - r_0)]/3, \quad (25)$$

$$f_a = Q(\varepsilon_m - 1)(1 - A)/3. \quad (26)$$

Здесь $A = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3)$, и в нематической фазе $A(T) \approx \text{const}$. Для смеси FNLC919 при $t = 23$ °C в интервале λ_{1-5} выполняются соотношения $L_{\perp} > L_{\perp k} > 1/3$, $A > 1$ и $f_a < 0$. Учет неравенства $P_a \propto \gamma_a > 0$ для одноосных ЖК и смесей с $\varepsilon_a > 0$, и неравенства $P_{af} < 0$ в соотношении [10]

$$\varepsilon_m - 1 = P_m f_m + (2/9)P_{af} \quad (27)$$

приводит к ограничениям

$$P_m > (\varepsilon_m - 1)/f_m > (\varepsilon_m - 1)/f_{0m} = P_{0m}. \quad (28)$$

Здесь $f_{0m} = f_m(A = 1) = r_0(\varepsilon_m + 2)/3$ при $f_a = 0$. Величины P_a и P_m связаны выражением [11]

$$P_a = P_m Q(1 + \sigma). \quad (29)$$

Поправка на анизотропию f_a имеет вид

$$\sigma = \frac{f_a(3 + 2Q)(Q^2 - 9)}{Q[3(3 + Q)(\varepsilon_m + 2)r_0 + f_a(3 - Q)(3 + 2Q)]}. \quad (30)$$

Вследствие $Q \ll 3$ знаки σ и f_a различны, а учет (26) в (30) показывает слабую зависимость $\sigma(T)$ при изменении $Q(T)$ в нематической фазе [17]. Для смеси FNLC919 функция $\sigma(\lambda)$ изменяется от $\sigma(\lambda_1) \approx 0,1433$ до $\sigma(\lambda_5) \approx 0,1516$ и $\sigma(\lambda \rightarrow \infty) \approx 0,1467$, проходя через максимум $\sigma_{\max} \approx 0,152236$ при

$\lambda \approx 0,605$ мкм. Из формул (28), (29) следуют ограничения

$$P_a > \varepsilon_a(1 + \sigma)/f_m > \varepsilon_a/f_{0m} = P_{0a}. \quad (31)$$

Верхние оценки величин P_m, P_a в формулах (28), (31) близки к их точным значениям в (27), (29).

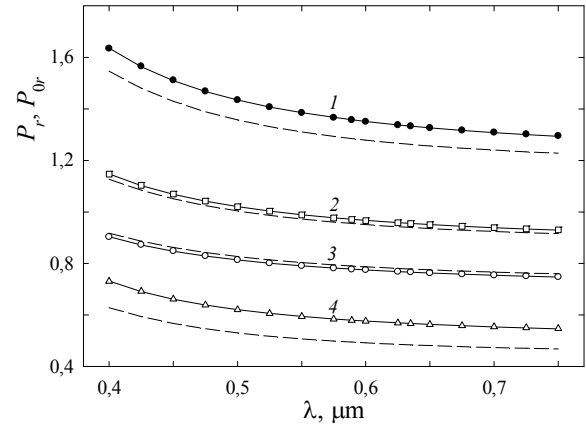


Рис. 2. Дисперсионные зависимости величин $P_{\parallel}$ (1), P_m (2), $P_{\perp}$ (3) и P_a (4) в фазе N_F смеси FNLC919. Сплошные линии – аппроксимации формулой (32), штриховые линии – зависимости $P_{0r}(\lambda)$ при $f_a = 0$

Fig. 2. Dispersion dependencies of $P_{\parallel}$ (1), P_m (2), $P_{\perp}$ (3) and P_a (4) in the N_F phase of the FNLC919 mixture. Solid lines are approximations by formula (32), dashed lines are dependencies of $P_{0r}(\lambda)$ at $f_a = 0$

На рисунке 2 приведены зависимости $P_r(\lambda)$ для смеси FNLC919, их аппроксимации выражением

$$P_r(T, \lambda) = P_{br}(T) + A_r(T)\lambda^2/[\lambda^2 - \lambda_r^2(T)] \quad (32)$$

и зависимости $P_{0r}(\lambda)$ при $f_a = 0$. Учет анизотропии $f_a < 0$ заметно (слабо) повышает значения $P_{\parallel}$, P_a (P_m) и слабо снижает $P_{\perp}$. Эффективные значения $\lambda_a = 0,253$; $\lambda_{\parallel} = 0,242$; $\lambda_m = 0,235$ и $\lambda_{\perp} = 0,227$ мкм имеют точность 0,003 мкм и определяются совокупностью длинноволновых ($\lambda_{a,\parallel}$) и коротковолновых ($\lambda_{m,\perp}$) молекулярных переходов 0–q из основного в q-е возбужденные электронные состояния.

Для смеси FNLC919 величина $\kappa = P_a/P_m = \gamma_a/\gamma_m$ изменяется от $\kappa(\lambda_1) \approx 0,637$ до $\kappa(\lambda_5) \approx 0,588$ и мала при возможном интервале значений $0 < \kappa < 3$. Это соответствует большим эффективным углам $\theta_q < 54,7^\circ$ отклонения дипольных моментов $\mathbf{m}_q$ молекулярных электронных переходов от оптической оси $\mathbf{n}$ нематика и низким значениям параметров порядка $U_q = \langle 3\cos^2\theta_q - 1 \rangle / 2 < S$. Определение параметров U_q

по значениям A_r , λ_r требует обобщения теории дисперсионных зависимостей $P_r(\lambda)$ для однокомпонентных одноосных ЖК [21] на случай одноосных жидкокристаллических смесей.

Выводы

Представленные результаты показывают возможность получения новой информации о молекулярной природе и оптических свойствах ферроэлектрических нематиков. Экспериментальные значения компонент L_j , определенные с использованием дисперсионных зависимостей $n_j(\lambda)$ в видимой области прозрачности, дают сведения об анизотропии сфероидальной поверхности $F(\mathbf{r})$, которая отвечает условию $g_2(\mathbf{r}) = \text{const}$ и характеризует локальную анизотропию ЖК на мезоскопических масштабах. Эти данные, установленные здесь для полярной смеси FNLC919 и важные для развития микроскопической теории полярных нематиков, недоступны другим физическим методам. Анизотропия компонент $L_j(T)$ связана также с особенностями температурных зависимостей $n_j(T)$, что было показано здесь для полярной нематической смеси М5. Наличие компонент $L_j(T)$ позволяет определить плотности поляризуемости $P_r(\lambda)$ без априорных предположений о свойствах тензора локального поля световой волны в ЖК. Дисперсионные зависимости $P_r(\lambda)$, приведенные здесь для смеси FNLC919, дают ключ к исследованию электронной структуры молекул, образующих полярные нематики. В этом отношении актуальны эллипсометрические измерения дисперсионных зависимостей комплексных показателей преломления $n_j^*(\lambda) = n_j(\lambda) + ik_j(\lambda)$ или компонент $\varepsilon_j(\lambda) = \varepsilon_{1j}(\lambda) + i\varepsilon_{2j}(\lambda)$ тензора диэлектрической проницаемости полярных нематиков в областях прозрачности и электронного поглощения. Необходимо также дальнейшее развитие теории оптических и спектральных свойств одноосных жидкокристаллических смесей в областях прозрачности и электронного поглощения.

Благодарность: работа выполнена в рамках научной тематики Государственного задания Института физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of scientific topics of the State assignment of the Kirensky Institute of Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Список источников / References

1. Nishikawa H., Shiroshita K., Higuchi H., Okumura W., Haseba Y., Yamamoto S., Sago K., Kikuchi H. A fluid liquid-crystal material with highly polar order. *Adv. Mater.*, 2017, **29** (43), 1702354. DOI: 10.1002/adma.201702354.
2. Mandle R.J., Cowling S.J., Goodby J.W. Rational design of rod-like liquid crystals exhibiting two nematic phases. *Chem. – A Eur. J.*, 2017, **23** (58), 14554–14562. DOI: 10.1002/chem.201702742.
3. Chen X., Korblova E., Dong D., Wei X., Shao R., Radzihovski L., Glaser M.A., MacLennan J.E., Bedrov D., Walba D.M., Clark N.A. First-principles experimental demonstration of ferroelectricity in a thermotropic nematic liquid crystal: Polar domains and striking electro-optics. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2020, **117** (25), 14021–14031. DOI: 10.1073/pnas.2002290117.
4. Mandle R.J., Sebastian N., Martinez-Perdiguer J., Mertelj A. On the molecular origins of the ferroelectric splay nematic phase. *Nat. Comm.*, 2021, **12** (1), 4962. DOI: 10.1038/s41467-021-25231-0.
5. Cruckshank E., Rybak P., Majewska M.M., Ramsay S., Wang Ch., Zhu Ch., Walker R., Storay J.M.D., Imrie C.T., Goreska E. To be or not to be polar: The ferroelectric and antiferroelectric nematic phase. *ACS Omega*, 2023, **8** (39), 35562–35568. DOI: 10.1021/acsomega.3c05884.
6. Cruckshank E. The emergence of a polar nematic phase: A chemist's insight into the ferroelectric nematic phase (Review). *ChemPlusChem.*, 2024, **89** (5), e20230726. DOI: 10.1002/cplu.202300726.
7. Gibbs C.J., Hobbs J., Mandle R.J. Systematic fluorination is a powerful design strategy toward fluid molecular ferroelectrics. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, **147** (5), 4571–4577. DOI: 10.1021/jacs.4c16555.
8. Song Y., Huang X., Zhang X., Deng M., Aya S., Huang M. Ferroelectric nematic liquid crystals showing high birefringence. *Adv. Sci.*, 2025, 2414317. DOI: 10.1002/advs.202414317.
9. Madhusudana N.V. Simple molecular model for ferroelectric nematic liquid crystals exhibited by small rod-like mesogens. *Phys. Rev. E*, 2021, **104**, 014704. DOI: 10.1103/PhysRevE.104.014704.
10. 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].
11. 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].

12. Yadav N., Panarin Yu.P., Jiang W., Mehl G.H., Vij J.K. Spontaneous mirror symmetry breaking and chiral segregation in the achiral ferronematic compound DIO. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, **25** (13), 9083–9091. DOI: 10.1039/d3cp.00357d.
13. Parton-Barr C., Gleeson H.F., Mandle R.J. Room-temperature ferroelectric nematic liquid crystal showing a large and diverging density. *Soft Matter.*, 2024, **20** (3), 672–680. DOI: 10.1039/d3sm.01282d.
14. Abe S., Nakagawa A., Shibata Y., Kimura M., Akahane T. Evaluation of polar alignment structure and surface anchoring energy in ferroelectric nematic liquid crystals by renormalized transmission spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Expr.*, 2024, **17** (3), 031001. DOI: 10.35848/1882-0786/ad2cff.
15. Abe S., Shibata Y., Kimura M., Akahane T. Determining the anisotropic refractive indices of ferroelectric nematic liquid crystals by renormalized ellipsometry. *J. Inst. Image Inform. Televis. Engin.*, 2024, **78** (6), 677–682. DOI: 10.3169/itej.78.677.
16. Yu J.-S., Lee J.H., Lee J.-E., Kim J.-H. Alignment properties of a ferroelectric nematic liquid crystal on the rubbed surfaces. *Soft Matter.*, 2023, **19** (13), 2446–2453. DOI: 10.1039/D3SM00123G.
17. Аверьянов Е. М. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия нематической смеси E7 // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 1. С. 42–51. [Aver'yanov E.M. Molecular-optical and structural anisotropy of the nematic mixture E7. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (1), 42–51. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.42].
18. 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].
19. Аверьянов Е. М. Температурные зависимости показателей преломления одноосных каламитных жидких кристаллов с высоким двупреломлением // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18, № 2. С. 53–63. [Aver'yanov E.M. Temperature dependences of the refractive indices of uniaxial calamitic liquid crystals with high birefringence. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (2), 53–63. DOI: 10.18083/LCAppl.2018.2.53].
20. Mandle R.J., Mertelj A. Orientational order in the splay nematic ground state. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21** (1), 18769–18772. DOI: 10.1039/c9cp03581h.
21. Аверьянов Е. М. Изменение плотности молекулярной поляризуемости и характер фазового перехода смектик-А – кристалл-В в жидком кристалле 2О.2С // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 3. С. 50–58. [Aver'yanov E.M. Change of molecular polarizability density and nature of the smectic-A – crystal-B phase transition in liquid crystal 2O.2C. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (3), 50–58. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.58].

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflicts of interest.

Аверьянов Е. М. – <https://orcid.org/0000-0002-8245-8589>

Поступила 20.03.2025, одобрена 21.04.2025, принята 28.04.2025.
Received 20.03.2025, approved 21.04.2025, accepted 28.04.2025