

УДК 532.783

**Е. М. Аверьянов****ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ДИСКОТИЧЕСКИХ НЕМАТИКОВ С ВЫСОКИМ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЕМ**Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50, 660036 Красноярск, Россия. E-mail: aver@iph.krasn.ru

Температурное поведение показателей преломления  $n_j(t)$  и величин  $\langle n(t) \rangle = (n_{\parallel} + 2n_{\perp})/3$ ,  $\bar{n}(t) = \bar{\varepsilon}^{1/2}$ ,  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ ,  $\varepsilon_j = n_j^2$  для световых волн с поляризацией вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально директору ( $j = \perp$ ) в дискотических нематиках  $N_D$  исследовано в рамках микроскопического подхода с учетом анизотропии тензора локального поля  $f_j(t) = I + L_j(t)[\varepsilon_j(t) - I]$  и тензора Лоренца  $L_j(t)$ . Показано, что известные отрицательные производные  $\langle n(t) \rangle' = d\langle n(t) \rangle/dt$ ,  $\bar{n}'$  и точка  $t_e$  минимума на зависимости  $n_{\parallel}(t)$  в нематиках  $N_D$  отвечают малым и средним значениям двупреломления  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ . Для ЖК с высокими величинами  $\Delta n$  и компонентами  $L_{\perp}$ , меньшими порогового значения  $L_{\perp 0}(n_j)$ , предсказаны два новых эффекта: положительные значения  $\langle n \rangle'$ ,  $\bar{n}'$  и наличие точки максимума  $t_o$  на зависимости  $n_{\perp}(t)$ . Установлена связь  $t_o$  с величиной  $\Delta n(t_o)$  и зависимостью  $\Delta n(\lambda)$  от длины световой волны  $\lambda$ . Выявлены особенности перехода от объектов с точкой  $t_e$  к объектам с точкой  $t_o$  по мере роста  $\Delta n$ . Указаны молекулы, для которых можно ожидать наличия предсказанных эффектов. Отмечена роль этих эффектов в улучшении визуальных характеристик дисплеев с нематиком  $N_D$  в граничной компенсирующей пленке.

**Ключевые слова:** дискотические нематики, температурное поведение показателей преломления.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.37

**Е. М. Aver'yanov****TEMPERATURE BEHAVIOR OF REFRACTIVE INDICES OF DISCOTIC NEMATICS WITH HIGH BIREFRINGENCE**Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia. E-mail: aver@iph.krasn.ru

Temperature behavior of refractive indices  $n_j(t)$  and values of  $\langle n(t) \rangle = (n_{\parallel} + 2n_{\perp})/3$ ,  $\bar{n}(t) = \bar{\varepsilon}^{1/2}$ ,  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ ,  $\varepsilon_j = n_j^2$  for the light waves polarized along ( $j = \parallel$ ) and across ( $j = \perp$ ) the director in discotic nematics  $N_D$  was studied within the microscopic approach with accounting for the anisotropy of the local-field tensor  $f_j(t) = I + L_j(t)[\varepsilon_j(t) - I]$  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  $t_e$  of minimum at the dependence  $n_{\parallel}(t)$  for nematics  $N_D$  were shown to correspond to small and medium values of the birefringence  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ . For nematics  $N_D$  with high values of  $\Delta n$  and components  $L_{\perp}$  less than the threshold value  $L_{\perp 0}$ , two new effects were predicted: positive derivatives  $\langle n \rangle'$ ,  $\bar{n}'$  and the presence of the maximum point  $t_o$  at the dependence  $n_{\perp}(t)$ . The correlation of  $t_o$  with the magnitude of  $\Delta n(t_o)$  and the dependence  $\Delta n(\lambda)$  on the light wavelength  $\lambda$  was established. The features of the transition from objects with point  $t_e$  to objects with point  $t_o$  under gradual increase of  $\Delta n$  were cleared up. The molecules were pointed for which one could expect the presence of the predicted effects. The role of these effects in the improvement of visual characteristics of liquid crystal displays with nematic  $N_D$  in the boundary compensation film was observed.

**Key words:** discotic nematics, temperature behavior of refractive indices.

## Введение

Одноосные термотропные дискотические нематики ( $N_D$ ), состоящие из молекул дискообразной формы, характеризуются главными показателями преломления  $n_j$  для световых волн, поляризованных вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) оптической оси. Благодаря отрицательному двупреломлению  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  [1] они эффективно используются в отражательных жидкокристаллических (ЖК) дисплеях на *твист*-эффекте в качестве граничной компенсирующей пленки с гомеотропной ориентацией оптической оси для увеличения угла зрения и улучшения визуальных характеристик дисплея [2–4]. Этим обусловлен современный интерес к нематикам  $N_D$  с высокими значениями  $\Delta n$  [5]. Наряду с технологическими и химическими аспектами проблемы [2–5] актуальны физические аспекты, связанные с зависимостью величин  $n_j$  и температурного изменения  $n_j(t)$  для фазы  $N_D$  от свойств молекул, степени их ориентационной упорядоченности  $S(t)$  и межмолекулярных взаимодействий.

Нематики  $N_D$  с известными зависимостями  $n_j(t)$  имеют малые [6–12] и средние [1, 13–15] значения  $\Delta n$ . Для них установлены: основные особенности изменения  $n_j(t)$  и  $\Delta n(t)$  в пределах фазы  $N_D$  [1, 6–15] и при переходах  $N_D - Col_{hd}$  в колоночную фазу  $Col_{hd}$  [7, 8]; близкая к линейной температурная зависимость величины  $\langle n(t) \rangle = (n_{\parallel} + 2n_{\perp})/3$  [7, 9]; отрицательный знак производной  $\langle n \rangle' = d\langle n(t) \rangle/dt$ ; наличие точки  $t_e$  минимума на зависимости  $n_{\parallel}(t)$  в пределах фазы  $N_D$  при малых значениях  $\Delta n(t_e)$  [9–11]. В рамках феноменологического подхода установлены: связь разности  $t_{NI} - t_e$  ( $t_{NI}$  – температура перехода нематик – изотропная жидкость) с величиной  $\Delta n(t_e)$  и анизотропией  $\Delta\gamma$  молекулярной поляризуемости; связь между производными  $\langle n \rangle'$ ,  $\bar{n}'$ ,  $\bar{\epsilon}'$  и значениями  $n_j$ ,  $\bar{n}$  в точке  $t_e$ , где  $\bar{n}(t) = \bar{\epsilon}^{1/2}$ ,  $\bar{\epsilon}(t) = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$  и  $\epsilon_j = n_j^2$  [16, 17]; снижение разности  $t_{NI} - t_e$  в точке  $t_e$  с ростом длины световой волны  $\lambda$  в видимой области прозрачности ЖК при нормальной дисперсии  $n_j(\lambda)$  [18]. Это позволяет варьировать положение  $t_e$  и технические параметры устройств на основе дискотических ЖК за счет изменения молекулярных свойств.

Для дисплейных применений нематиков  $N_D$  [2–5] важны значения  $n_{\perp}$  и зависимость  $n_{\perp}(t)$ . Переход к нематикам  $N_D$  с высокими значениями

$\Delta n \propto S\Delta\gamma$  [19] за счет роста  $\Delta\gamma$  при известном незначительном изменении  $S$  [9, 12, 14, 15, 20] сопровождается усилением анизотропного резонансного взаимодействия переменных молекулярных дипольных моментов, индуцированных переменным локальным электрическим полем световой волны в ЖК. Результатом этого является изменение значений  $n_j$  и зависимостей  $n_j(t)$  для ЖК, что было показано для одноосных каламитных ЖК [21], состоящих из стержнеобразных молекул. Нематики  $N_D$  качественно отличаются от каламитных нематиков рядом особенностей, важных для рассматриваемой здесь проблемы: локальной анизотропией парной корреляционной функции  $g_2(r)$ , где  $r$  – межмолекулярный радиус-вектор; анизотропией диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий; анизотропией тензоров Лорентца и локального поля в ЖК; проявлениями этих особенностей в оптических и спектральных свойствах ЖК [17, 19, 22].

Цели настоящей работы: выяснение качественных отличий нематиков  $N_D$  с высокими значениями  $\Delta n$  от нематиков  $N_D$  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  $\langle n \rangle'$ ,  $\bar{n}'$ ,  $\bar{\epsilon}'$ ; обоснование этих отличий в рамках микроскопического подхода [21] и описание в рамках феноменологического подхода [16, 17].

## Результаты и обсуждение

### Микроскопический анализ зависимостей $n_j(t)$

Рассмотрим одноосный дискотический нематик  $N_D$ , состоящий из молекул с дискообразным остовом и свободным вращением в мезофазе вокруг нормали  $\mathbf{I}$  к плоскости остова. В области прозрачности компоненты  $\epsilon_j$  тензора диэлектрической проницаемости ЖК связаны с усредненными по молекулярному ансамблю компонентами  $\gamma_j$  тензора молекулярной поляризуемости соотношением [19]

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

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

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

Логарифмическое дифференцирование обеих частей формулы (1) по температуре и использование выражения (3) дает соотношение

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

Для нематиков  $N_D$  выполняется  $\rho' < 0$ .

Компоненты тензора Лорентца  $L_j$  ( $L_{||} + 2L_{\perp} = 1$ ) зависят от температуры ЖК из-за их связи [19, 22]

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

с параметром ориентационного порядка молекул  $S(t) = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$  [23], где  $\theta$  – угол между осью  $I$  молекулы и директором ЖК, скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по молекулярному ансамблю. Для нематиков  $N_D$  величина  $\tau_0 = \tau(T = 0 \text{ К}, S = 1)$  подчиняется ограничениям  $0 < \tau_0 < 1/3$  [19]. Здесь и далее температура  $T(t)$  относится к шкале Кельвина (Цельсия). С учетом (5) имеем

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

Для фаз  $N_D$  и  $\text{Col}_{h(o,d)}$  выполняется  $S' < 0$ , в соответствии с чем  $L_{||}' < 0$  и  $L_{\perp}' > 0$ . Это отвечает экспериментальным значениям  $L_j(t)$  для фаз  $\text{Col}_{ho}$  [24, 25] и  $\text{Col}_{hd}$  [26].

Компоненты  $\gamma_j(t)$  даются выражением

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

с коэффициентами  $c_{||} = 2/3$ ,  $c_{\perp} = -1/3$ . Среднее значение  $\bar{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$  и анизотропия  $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$  молекулярной поляризуемости зависят от продольной ( $\gamma_l$ ) и поперечной ( $\gamma_t$ ) компонент поляризуемости относительно молекулярной оси  $I$ . Для типичных дискогенных молекул в термотропных ЖК имеем  $\Delta\gamma < 0$  [19, 25]. Зависимости  $\bar{\gamma}(t)$ ,  $\Delta\gamma(t)$  обусловлены изменением плотности упаковки молекул, их ориентационной (позиционной) упорядоченности и межмолекулярных взаимодействий с изменением температуры и фазового состояния ЖК [19, 27]. Экспериментальные данные по изменению величин  $\Gamma\{\bar{\gamma}, \Delta\gamma\}$  при переходах  $I - N_D$ ,  $N_D - \text{Col}_{hd}$  [19],  $I - \text{Col}_{ho}$  [25] и анализ [21] показывают, что

при соотношении  $S(N_D) < S(\text{Col}_{h(o,d)})$  в фазе  $N_D$  для производной  $\Gamma' = d\Gamma/dt$  можно записать

$$\Gamma' = 2(\Gamma - \Gamma_0)S'/S. \quad (8)$$

Значение  $\Gamma_0 = \Gamma(S = 0)$  совпадает с величиной  $\Gamma_i$  в изотропной фазе. С учетом этого производная  $\gamma_j'$  принимает вид [21]

$$\gamma_j' = c_j S' \Delta\gamma [1 + 2(\Delta\gamma - \Delta\gamma_0)/\Delta\gamma + 2(\bar{\gamma} - \bar{\gamma}_0)/(c_j S \Delta\gamma)]. \quad (9)$$

Для фазы  $\text{Col}_{ho}$  [25] сумма дробных слагаемых в квадратных скобках (9) много меньше единицы, с учетом чего для фазы  $N_D$  можно принять

$$\gamma_{||}' = 2S' \Delta\gamma / 3, \quad \gamma_{\perp}' = -S' \Delta\gamma / 3. \quad (10)$$

Для анализа зависимостей  $n_j(t)$ ,  $\langle n(t) \rangle$ ,  $\bar{n}(t)$ ,  $\bar{\varepsilon}(t)$  и знака производных  $\langle n \rangle'$ ,  $\bar{n}'$ ,  $\bar{\varepsilon}'$  в нематиках  $N_D$  дополним формулы (4), (6), (10) выражениями

$$n_{||} = \langle n \rangle - 2|\Delta n|/3, \quad n_{\perp} = \langle n \rangle + |\Delta n|/3, \quad (11)$$

$$\bar{\varepsilon}(t) = \langle n(t) \rangle^2 + (2/9)|\Delta n(t)|^2. \quad (12)$$

Наличие точки  $t_e$  минимума функции  $n_{||}(t)$  и характер зависимостей  $\langle n(t) \rangle$ ,  $\bar{n}(t)$ . С учетом (6), (10) преобразуем формулу (4) к виду

$$\varepsilon_{||}' = f_{||}(\varepsilon_{||} - 1)[\rho'/\rho + 2S'\tau_0(\varepsilon_{||} - 1)/f_{||} + 2S'\Delta\gamma/(3\gamma_{||})]. \quad (13)$$

В квадратных скобках (13) два первые слагаемые отрицательны, а третье положительно, и возможна их взаимная компенсация в точке  $t_e$  с  $\varepsilon_{||}'(t_e) = 0$ . Для этого необходимо выполнение соотношения

$$\rho'/\rho = [2S'/(3Sf_{||})]\{S|\Delta\gamma|f_{||}/\gamma_{||} - 3S\tau_0(\varepsilon_{||} - 1)\}e. \quad (14)$$

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

$$y^2 + 5y|\Delta\alpha|/(9\alpha_{||}\alpha_{\perp}) + |\Delta\alpha|(3 + \alpha_{||})/(27\alpha_{||}^2\alpha_{\perp}) > 0. \quad (15)$$

Оно выполняется при  $y(t_e) \geq 0$ , или  $L_{\perp}(t_e) \leq 1/3$ . Наличие  $t_e$  в основном обусловлено конкуренцией первого и третьего слагаемых в правой части (13), а второе дает поправку к зависимости  $\rho'(t)$ . При  $\rho'/\rho \approx const$  низким значениям  $|\Delta\gamma|$  отвечают более высокие значения  $S'(t_e)$ , чему соответствует приближение  $t_e$  к  $t_{NI}$ . Это согласуется с экспериментом [10, 11]. Для фиксированного ЖК при нормальной дисперсии  $|\Delta n(\lambda)|$  более высоким

значениям  $\lambda$  в области прозрачности отвечают более низкие значения  $|\Delta\gamma(\lambda)|$  и более высокие  $t_e(\lambda)$ .

Для выяснения ограничений на  $t_e$  используем аппроксимации

$$|\Delta n(T)| = |\Delta n_0|(1 - T/T_1)^\beta, \quad \langle n(t) \rangle = B_0 + B_1 t \quad (16)$$

с подгоночными параметрами  $|\Delta n_0| = |\Delta n(T = 0 \text{ К})|$ ,  $T_1 > T_{N1}$ ,  $\beta$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ , которые определяются методом наименьших квадратов. С учетом (11) значению  $t_e$  отвечает связь

$$B_1 = \langle n \rangle'(t_e) = 2|\Delta n|(t_e)/3. \quad (17)$$

Формуле (16) соответствует производная

$$|\Delta n'(T) = -\beta|\Delta n(T)/(T_1 - T). \quad (18)$$

При всех температурах  $|\Delta n'(T) < 0$  и точка  $T_e$  возможна при  $B_1 < 0$ . Из (17) с учетом (18) следует

$$T_1 - T_e = 2\beta|\Delta n(T_e)/(3|B_1|). \quad (19)$$

Минимальное значение  $T_e = 0 \text{ К}$  отвечает минимальной величине

$$|B_{1e}| = 2\beta|\Delta n_0/(3T_1). \quad (20)$$

Для наличия точки  $T_e > 0 \text{ К}$  необходимо выполнение неравенств  $B_1 < B_{1e} < 0$ .

Дифференцирование обеих частей формулы (12) по температуре и учет формулы (18) дает

$$\bar{n} \bar{n}' = \langle n \rangle' \langle n \rangle - 2\beta|\Delta n|^2/[9(t_1 - t)]. \quad (21)$$

При достаточно точной аппроксимации (16) для зависимости  $\langle n(t) \rangle$  в фазе  $N_D$  [7, 9, 17] функция  $\bar{n}(t) = \langle n \rangle[1 + 2(\Delta n)^2/(9\langle n \rangle^2)]^{1/2}$  выпукла вверх, особенно вблизи  $t_{N1}$ , за счет слагаемого  $\propto(\Delta n)^2$  в подкоренном выражении. При аппроксимации

$$\bar{n}(t) = b_0 + b_1 t \quad (22)$$

с коэффициентами, определяемыми методом наименьших квадратов, и  $\langle n \rangle' = B_1 < 0$  из (21) следуют неравенства  $b_1 < B_1$  и  $|b_1| > |B_1|$ , что отвечает эксперименту [17]. При выполнении связи

$$|\bar{n}'(t_n)| = 2\beta|\Delta n(t_n)|^2/[9\bar{n}(t_n)(t_1 - t_n)] \quad (23)$$

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

Наличие точки  $t_0$  максимума функции  $n_\perp(t)$  и характер зависимостей  $\langle n(t) \rangle$ ,  $\bar{n}(t)$ . С учетом (6), (10) преобразуем формулу (4) к виду

$$\varepsilon_\perp' = f_\perp(\varepsilon_\perp - 1)[\rho'/\rho - S'\Delta\gamma/(3\gamma_\perp) - S''\tau_0(\varepsilon_\perp - 1)/f_\perp]. \quad (24)$$

Здесь в квадратных скобках два первые слагаемые отрицательны, а третье положительно. Их взаимная компенсация в точке  $t_0$  дает  $\varepsilon_\perp'(t_0) = n_\perp'(t_0) = 0$ .

Это возможно при достаточно высоких значениях  $\tau_0$ ,  $\varepsilon_\perp$ ,  $\gamma_\perp$  и достаточно низких значениях  $L_\perp$ ,  $f_\perp$ . Условие  $\varepsilon_\perp'(t_0) = 0$  аналогично соотношению

$$\rho'/\rho = [S'/(3Sf_\perp)]\{3S\tau_0(\varepsilon_\perp - 1) - S|\Delta\gamma f_\perp/\gamma_\perp\}_0 \quad (25)$$

при  $\{\dots\}_0 > 0$ . С учетом параметров, входящих в (15), и формул (1), (2), (5) неравенство  $\{\dots\}_0 > 0$  эквивалентно следующему

$$y^2 + 4y|\Delta\alpha|/(9\alpha_\parallel\alpha_\perp) - |\Delta\alpha|(3 + \alpha_\perp)/(27\alpha_\parallel\alpha_\perp^2) > 0. \quad (26)$$

Оно выполняется при  $L_\perp < L_{\perp 0}$ , где

$$L_{\perp 0}(\alpha_j) = 1/3 - [2|\Delta\alpha|/(9\alpha_\parallel\alpha_\perp)]\{[1 + 3\alpha_\parallel(3 + \alpha_\perp)/(4|\Delta\alpha|)]^{1/2} - 1\}. \quad (27)$$

Для дальнейшего анализа введем параметр  $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$ , где  $Q = \Delta\varepsilon/(\bar{\varepsilon} - 1)$ . Переходя в (27) от величин  $\alpha_j$  к переменным  $Q$ ,  $\bar{\varepsilon}$  и используя связь  $Q = 3(3L_{\perp k} - 1)/(2 - 3L_{\perp k})$ , получаем функцию

$$L_{\perp 0}(u, \bar{\varepsilon}) = 1/3 - \frac{2(1 - 3u)(2 - 3u)}{27u(1 - 2u)(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \left\{ \left[ 1 + \frac{9u[1 - u + \bar{\varepsilon}(1 - 2u)]}{4(1 - 3u)(2 - 3u)} \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (28)$$

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  $\eta(t) = \langle L_{\perp k}(\lambda_{q,t}) \rangle_q$  [28], 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  $L_\perp(t)$  [26]. Для низкомолекулярных и полимерных сред с  $\Delta\varepsilon < 0$  корреляция  $L_\perp(\eta)$  характеризуется функцией [28]

$$L_\perp(\eta) = \eta + \eta(\eta - 1/3)(2,724 + 14,085\eta). \quad (29)$$

Зависимости (28), (29) показаны на рисунке. Там же для фазы  $\text{Col}_{hd}$  производных пирена (Py) и бензоперилена (Bp) приведены экспериментальные значения  $L_\perp(\eta)$ , полученные в работе [26] с использованием величин  $n_j(\lambda_{q,t})$  при  $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  [29], что отвечает значениям  $t_{\text{Col-1}} - t = 70$  (Py) и  $203 \text{ }^\circ\text{C}$  (Bp). Из рисунка следует, что точка  $t_0$  возможна при значениях  $\eta(t_0)$  и  $L_{\perp k}(t_0)$ , для которых выполняется условие  $L_\perp(\eta) < L_{\perp 0}(L_{\perp k}, \bar{\varepsilon})$ , причем в области  $\eta < 0,29$  зависимость  $L_{\perp 0}(L_{\perp k})$  слабая и значения  $L_{\perp 0}$  возрастают с ростом  $\bar{\varepsilon}(t_0)$ .

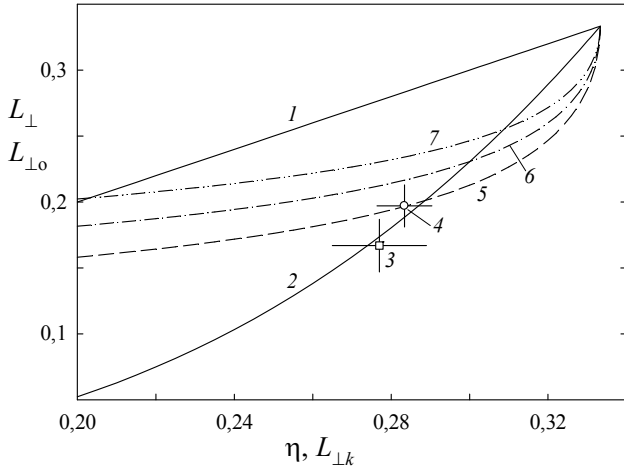


Рис. Зависимости  $L_{\perp} = L_{\perp k}$  (1) и (29) (2); значения  $L_{\perp}(\eta)$  для фазы Col<sub>hd</sub> жидких кристаллов Вр (3) и Ру (4) [26]; зависимости (28) при  $u = L_{\perp k}$  для  $\bar{\varepsilon} = 2,3$  (5), 2,6 (6) и 3,0 (7)

Fig. Dependences  $L_{\perp} = L_{\perp k}$  (1) and  $L_{\perp}(\eta)$  (2); the values of  $L_{\perp}(\eta)$  for Col<sub>hd</sub> phase of liquid crystals Вр (3) and Ру (4) [26]; the dependence of the threshold value  $L_{\perp 0}$  on  $L_{\perp k}$  at  $\bar{\varepsilon} = 2.3$  (5), 2.6 (6) and 3.0 (7)

С учетом положения на рисунке точек  $L_{\perp}(\eta)$  для Col<sub>hd</sub> фазы дискотиков Ру и Вр, соотношения  $S(N_D) < S(\text{Col}_{hd})$  [19] и формул (5) следует, что известные нематики  $N_D$  со средними величинами  $\Delta n$  [1, 13–15] и значениями  $\eta > 0.29$  отвечают переходной области от объектов с точкой  $t_e$  к объектам с точкой  $t_0$ . В указанной на рисунке реальной области изменения  $L_{\perp}(\eta)$  [28] имеем  $L_{\perp} < L_{\perp k}$  и положительный знак анизотропии  $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp} = (L_{\perp k} - L_{\perp})(\bar{\varepsilon} - 1)(3 + Q)$  независимо от соотношения величин  $L_{\perp}(t_0)$  и  $L_{\perp 0}(L_{\perp k})$ .

С учетом (11) значению  $t_0$  отвечает связь

$$B_1 = \langle n \rangle'(t_0) = -|\Delta n'(t_0)|/3 \quad (30)$$

и точка  $t_0$  возможна при  $B_1 > 0$ . Отсюда с учетом (18) получаем

$$T_1 - T_0 = \beta |\Delta n(T_0)| / (3B_1). \quad (31)$$

Сравнение этой формулы с (19) показывает, что при близких по абсолютной величине значениях  $B_1$  и параметрах  $\beta$  величины  $T_1 - T_0$  будут близки к величинам  $T_1 - T_e$  [9,17] при  $\Delta n(T_0) \approx 2\Delta n(T_e)$ . Минимальное значение  $T_0 = 0$  К отвечает величине

$$B_{10} = \beta |\Delta n_0| / (3T_1). \quad (32)$$

Для наличия точки  $T_0 > 0$  К необходимо выполнение неравенств  $B_1 > B_{10} > 0$ . Подстановка  $|\Delta n(T_0)|$  из (16) в (31) дает выражение

$$T_1 - T_0 = T_1 [\beta |\Delta n_0| / (3B_1 T_1)]^{1/(1-\beta)}. \quad (33)$$

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  $t_1 - t_0$  и роста  $t_0(\lambda)$  аналогично росту  $t_e(\lambda)$  [18].

В окрестности  $t_0$  зависимость  $n_{\perp}(t)$  имеет вид

$$n_{\perp}(t) = n_{\perp}(t_0) + \kappa_2(t - t_0)^2 + \kappa_3(t - t_0)^3 + \dots, \quad (34)$$

где коэффициенты даются выражениями

$$\kappa_2 = -B_1(1-\beta)/[2(t_1 - t_0)], \quad \kappa_3 = \kappa_2(2-\beta)/[3(t_1 - t_0)]. \quad (35)$$

При больших значениях  $t_1 - t_0$  величины  $\kappa_{2,3}$  малы и в широкой окрестности точки  $t_0$  зависимость  $n_{\perp}(t)$  слабая. Это соответствует температурной стабильности визуальных характеристик дисплея на *твист*-эффекте с нематиком  $N_D$  в качестве граничной компенсирующей пленки с гомеотропной ориентацией оптической оси [2–5]

В соответствии с формулой (21), при  $\langle n \rangle' = B_1 > 0$  имеем  $b_1 < B_1$ . При выполнении соотношения

$$\langle n \rangle'(t_e) = 2\beta |\Delta n(t_e)|^2 / [9\langle n(t_e) \rangle (t_1 - t_e)] \quad (36)$$

в некоторой точке  $t_e$  возможно равенство  $\bar{n}'(t_e) = \bar{\varepsilon}'(t_e) = 0$ . При неизменных параметрах формул (16) в области температур, включающих значения  $t_e$  и  $t_0$ , из (36) с учетом (31) следует связь

$$t_1 - t_e = 2(t_1 - t_0) |\Delta n(t_e)|^2 / [3\Delta n(t_0) \langle n(t_e) \rangle]. \quad (37)$$

Для микроскопического анализа функции  $\bar{\varepsilon}'(t)$  использование формул (13), (24) дает выражение

$$3\bar{\varepsilon}' = (\rho'/\rho)[f_{\parallel}(\varepsilon_{\parallel} - 1) + 2f_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - 1)] - 2S' \{ \tau_0 [(\varepsilon_{\perp} - 1)^2 - (\varepsilon_{\parallel} - 1)^2] + (\Delta\gamma/3)[f_{\parallel}(\varepsilon_{\parallel} - 1)/\gamma_{\parallel} - f_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - 1)/\gamma_{\perp}] \}. \quad (38)$$

Знак функции  $\bar{\varepsilon}'(t)$  определяется конкуренцией отрицательного слагаемого  $\propto \rho'$  и положительного слагаемого  $\propto S'$ , относительный вклад которых зависит от анизотропии компонент  $\varepsilon_j$ ,  $L_j$  и  $f_i$ . Условие  $\bar{\varepsilon}'(t_e) = 0$  эквивалентно соотношению

$$(\rho'/\rho)[f_{\parallel}(\varepsilon_{\parallel} - 1) + 2f_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - 1)] = [2S'/(3S)] \{ 3S\tau_0 [(\varepsilon_{\perp} - 1)^2 - (\varepsilon_{\parallel} - 1)^2] + S|\Delta\gamma| [f_{\parallel}(\varepsilon_{\parallel} - 1)/\gamma_{\parallel} - f_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - 1)/\gamma_{\perp}] \}. \quad (39)$$

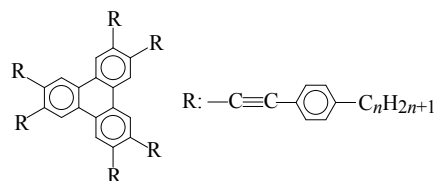
Одинаковый знак производных  $\rho'$ ,  $S'$  и положительный коэффициент при  $\rho'$  требуют выполнения условия  $\{\dots\}_\varepsilon > 0$ . С учетом параметров, входящих в (15), и формул (1), (2), (5) неравенство  $\{\dots\}_\varepsilon > 0$  эквивалентно требованию

$$3yff_{\perp}(\alpha_{\perp}^2 - \alpha_{\parallel}^2) + (|\Delta\alpha| + 3y\alpha_{\parallel}\alpha_{\perp})(f_{\parallel}^2 - f_{\perp}^2) > 0. \quad (40)$$

Это условие выполняется для всех известных ЖК с  $\Delta\varepsilon < 0$  ( $\alpha_{\perp} > \alpha_{\parallel}$ ) и экспериментальными значениями  $L_{\perp}(t) < L_{\perp k}(\lambda, t)$ ,  $f_{\parallel} > f_{\perp}$  в видимой области прозрачности [24–26, 28]. Подстановка в (40) выражений  $f_j(\alpha_j, y)$  дает полином третьей степени относительно  $y$ , который определяет область значений  $L_{\perp}(t_\varepsilon)$  при заданных  $\alpha_j(t)$  для конкретного объекта с  $B_1 > 0$ .

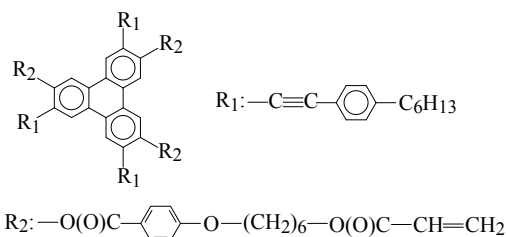
*Сценарий перехода от нематиков  $N_D$  с точкой  $T_e$  к нематикам  $N_D$  с точкой  $T_0$ .* С учетом известных особенностей ЖК с точкой  $T_e$  и установленных здесь особенностей ЖК с точкой  $T_0$  можно представить весьма упрощенный сценарий перехода от первых объектов ко вторым при постепенном росте  $|\Delta\gamma|$ ,  $|\Delta n_0|$  за счет изменения химической и электронной структуры молекул при незначительном изменении  $\beta$ . Величина и знак коэффициента  $B_1$  определяются конкуренцией слагаемых в формулах (21), (38). При  $B_1 < 0$  для ЖК с малыми  $|\Delta\gamma|$ ,  $|\Delta n_0|$  и высокими  $L_{\perp}$  [19, 26, 28] разность  $T_{NI} - T_e$  мала и точка  $T_e$  лежит вблизи  $T_{NI}$  [10, 11]. С ростом  $|\Delta\gamma|$ ,  $|\Delta n_0|$  и снижением  $L_{\perp} > L_{\perp 0}$  величина  $T_e$  снижается в пределах фазы  $N_D$  [9] или смещается за пределы нематической фазы [8, 17]. Если рост  $|\Delta n_0|$  и  $|B_{1e}|$  (20) приводит к нарушению неравенства  $|B_1| > |B_{1e}|$ , то точка  $T_e > 0$  К исчезает. При дальнейшем повышении  $|\Delta\gamma|$ ,  $|\Delta n_0|$  снижение  $L_{\perp}$  индуцирует смену знака коэффициента  $B_1$  и появление точки  $T_0$  при переходе  $L_{\perp}$  через пороговое значение  $L_{\perp 0}$ . Это обстоятельство не позволяет использовать зависимость  $n_i(t)$ , экстраполированную из изотропной фазы в температурную область фазы  $N_D$ , и равенство  $\langle n \rangle(t) = n_i(t)$  для определения величин  $n_{\parallel}(t)$  по измеренным значениям  $n_{\perp}(t < t_{NI})$  и  $n_i(t > t_{NI})$  [13]. Дальнейший рост  $|\Delta\gamma|$ ,  $|\Delta n_0|$  снижает  $T_0$  и повышает  $B_{10}$  (32), что приводит к исчезновению точки  $T_0 > 0$  К при  $B_{10} > B_1$ . Упрощенный характер этого сценария связан, в частности, с неучетом зависимостей  $\bar{\gamma}(t)$  и  $\Delta\gamma(t)$ , а также влиянием химической структуры дискотических молекул при изменении  $|\Delta\gamma|$  на плотность упаковки молекул и характер зависимости  $\rho(t)$ .

При анализе возможных молекул, образующих фазу  $N_D$  с высокими значениями  $|\Delta n_0|$ , необходимо учесть, что высокое значение  $|\Delta\gamma|$  обеспечивают дискообразный молекулярный остов с существенной величиной  $|\Delta\gamma_c|$  и лежащие в плоскости остова жесткие, радиально расходящиеся от него линейные фрагменты, элементы которых связаны цепью  $\pi$ -электронного сопряжения. Подходящими кандидатами являются гомологи следующего ряда [30]



1

с нематической фазой при  $n = 5, 7$ . Для этих молекул можно ожидать более высоких значений  $|\Delta\gamma|$  и  $|\Delta n_0|$  в нематической фазе, чем для молекул 2 [5],



2

нематическая фаза которых характеризуется максимальными на сегодня значениями  $\Delta n \approx 0,21-0,25$  при комнатной температуре.

## Выводы

Для одноосных дискотических нематиков  $N_D$  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 (16), (22) 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  $t_\varepsilon$  максимума на зависимостях  $\bar{n}(t)$ ,  $\bar{\varepsilon}(t)$  для ЖК с достаточно низкими значениями  $B_1 > b_1 > 0$ .
- Наличие точки  $T_0 > 0$  К максимума на зависимости  $n_{\perp}(T)$  при условиях  $B_1 > B_{10}$  и  $L_{\perp}(T_0) <$

$L_{\perp 0}(n_j)$  вместо точки  $T_e > 0$  К минимума на зависимости  $n_{\parallel}(T)$  при условии  $|B_{\perp 1}| > |B_{\parallel 1}|$  для ЖК с малыми и средними значениями  $\Delta n$ . Слабая зависимость  $n_{\perp}(T)$  в широкой окрестности точки  $T_0$  соответствует температурной стабильности визуальных характеристик дисплея на *твист*-эффекте с нематиком  $N_D$  в качестве граничной компенсирующей пленки с гомеотропной ориентацией оптической оси [2–5].

Для ЖК с высокими (низкими) значениями  $\Delta n$  характерно повышение  $T_0$  ( $T_e$ ) с ростом длины световой волны  $\lambda$  и снижением  $|\Delta n_0|$  для фиксированного объекта.

Все это расширяет наши представления об оптических свойствах нематиков  $N_D$ , углубляет понимание их микроскопической природы и открывает новые возможности оптимизации технологических параметров этих материалов для практического использования.

#### Список литературы / References

1. Pelzl G., Hauser A. Birefringence and Phase Transitions in Liquid Crystals. *Phase Trans.*, 1991, **37** (1) 33–62. DOI: 10.1080/01411599108203447.
2. Mori H., Itoh Y., Nishiura Y., Nakamura T., Shinagawa Y. Performance of a novel optical compensation film based on negative birefringence of discotic compound for wide-viewing-angle twisted-nematic liquid-crystal displays. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, 1997, **36** (1A), 143–147. DOI: 10.1143/JJAP.36.143.
3. Okazaki M., Kawata K., Nishikawa H., Negoro M. Polymerizable discotic nematic triphenylene derivatives and their application to an optically anisotropic film. *Polym. Adv. Technol.*, 2000, **11** (8–12), 398–403. DOI: 10.1002/1099-1581(200008/12)11:8/12<398::AID-AT40>3.0.CO;2-2.
4. Kawata K. Orientation control and fixation of discotic liquid crystal. *The Chemical Record*, 2002, **2** (1), 59–80. DOI: 10.1002/tcr.10015.
5. Jung H., Park J., Choi M., Kim J., Kim Y.H., Kim E., Yi M.H., Ka J.-W. High birefringent reactive discotic liquid crystals based on asymmetrical triphenylene with phenyl-acetylene moieties. *Liq. Cryst.*, 2017, **44** (7), 1069–1077. DOI: 10.1080/02678292.2016.1259513.
6. Warmerdam T., Frenkel D., Zijlstra R.J.J. Measurement of the ratio of the Frank constants for splay and bend in nematics of disc-like molecules. *J. de Phys.*, 1987, **48** (2), 319–324. DOI: 10.1051/jphys:01987004802031900.
7. Warmerdam T., Frenkel D., Zijlstra R.J.J. Observation of a re-entrant isotropic phase in a pure disc-like liquid crystal. *Liq. Cryst.*, 1988, **3** (1), 149–152. DOI: 10.1080/02678298808086360.
8. Warmerdam T., Nolte R.J.M., Drenth W., van Miltenburg J.C., Frenkel D., Zijlstra R.J.J. Discotic liquid crystals. Physical parameters of some 2,3,7,8,12,13-hexa(alkanoyloxy)truxenes. Observation of a re-entrant isotropic phase in a pure disc-like mesogen. *Liq. Cryst.*, 1988, **3** (8), 1087–1104. DOI: 10.1080/02678298808086564.
9. Phillips T.J., Jones J.C. On the refractive indices, polarizabilities and order parameter of a nematic discogenic mixture. *Liq. Cryst.*, 1994, **16** (5), 805–812. DOI: 10.1080/02678299408027851.
10. Favre-Nicolin C.D., Lub J., van der Sluis P. Optical and structural properties of new discotic acrylates polymerized in the discotic nematic phase. *Adv. Mater.* 1996, **8** (12), 1005–1008.
11. Favre-Nicolin C.D., Lub J. Stable anisotropic films obtained by in-situ photopolymerization of discotic liquid crystalline acrylates. *Macromolecules*. 1996, **29** (19), 6143–6149. DOI: 10.1021/ma9518181.
12. Favre-Nicolin C.D., Lub J., van der Sluis P. «In-situ photopolymerization» of discotic liquid crystalline acrylates in the discotic nematic phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **299** (1), 157–162. DOI: 10.1080/10587259708041988.
13. Heppke G., Kitzerow H., Qestereicher F., Quentel S., Ranft A. Electrooptic effect in a non-polar nematic discotic liquid crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1988, **6** (3), 71–79.
14. Sabaschus B. Physikalische Eigenschaften diskotisch nematischer Phasen. *Ph.D. Thesis*. Technische Universität, Berlin, Germany, 1992.
15. Heppke G., Krüerke D. Nematic discotic liquid crystals. *Concise encyclopedia of the structure of materials* / Ed. by J.W. Martin. Amsterdam-Boston: Elsevier, 2007, 280–285.
16. 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].
17. Аверьянов Е. М. Температурное поведение показателей преломления квазинематического слоя холестерика и дискоидного нематика // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2008. Вып. 1. С. 5–13. [Aver'yanov E.M. Temperature behaviour of refractive indices of quasi-nematic layer of cholesteric and discoid nematic. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008, (1), 5–13].
18. 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].
19. 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].
  20. Аверьянов Е. М. Взаимосвязь молекулярной структуры дискоидных нематиков с их ориентационной упорядоченностью и особенностями фазового перехода нематик – изотропная жидкость // *ФТТ*. 2004. Т. 46, № 8. С. 1509–1513. [Aver'yanov E.M. Correlation of the molecular structure of discotic nematic liquid crystals with their orientational order and specific features of the nematic – isotropic phase transition. *Phys. Sol. St.*, 2004, **46** (8), 1554–1559. DOI: 10.1134/1.1788794].
  21. Аверьянов Е. М. Температурные зависимости показателей преломления одноосных каламитных жидких кристаллов с высоким двуупределением // *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].
  22. Аверьянов Е. М. Проявление различия локальной симметрии каламитных и дискоидных нематиков в их спектральных свойствах // *Письма в ЖЭТФ*. 1997. Т. 66, № 12. С. 805–810. [Aver'yanov E.M. Spectroscopic manifestations of the difference of the local symmetry of calamitic and discoidal nematics. *JETP Lett.*, 1997, **66** (12), 847–852. DOI: 10.1134/1.567608].
  23. De Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford : Clarendon Press, 1993, 597 p.
  24. Аверьянов Е. М., Гуняков В. А., Корец А. Я., Акопова О. Б. Экспериментальное решение проблемы локального поля в дискотических жидких кристаллах // *Письма в ЖЭТФ*. 1999. Т. 70, № 1. С. 30–35. [Aver'yanov E.M., Gunyakov V.A., Korets A.Ya., Akopova O.B. Experimental solution of the local-field problem in discotic liquid crystals. *JETP Lett.*, 1999, **70** (1), 29–35. DOI: 10.1134/1.568125].
  25. Gunyakov V.A., Shibli S.M. Structural and molecular-optical properties of a discotic liquid crystal (Col<sub>hо</sub>). *Liq. Cryst.*, 2003, **30** (1), 59–64. DOI: 10.1080/0267829021000043321.
  26. 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].
  27. 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].
  28. 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].
  29. Charlet E., Grelet E. Anisotropic light absorption, refractive indices, and orientational order parameter of unidirectionally aligned columnar liquid crystal films. *Phys. Rev. E*, 2008, **78** (4), 041707. DOI: 10.1103/PhysRevE.78.041707.
  30. Praefcke K., Kohne B., Singer D. Hexaalkyltriphenylen als neuer Typ nematisch-discotischer Kohlenwasserstoffe. *Angew. Chem.*, 1990, **102** (2), 200–202. DOI: 10.1002/ange.19901020214.

Поступила в редакцию 7.05.2018 г.

Received 7 May 2018