

Научная статья
УДК 532.783

ТЕМПЕРАТУРА КРОССОВЕРА T_0 ДЛЯ ОДНООСНОЙ КАЛАМИТНОЙ НЕМАТИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Евгений Михайлович Аверьянов*

Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 14.01.2022
Одобрена 1.02.2022
Принята 7.02.2022

Ключевые слова:

жидкокристаллические смеси,
температура кроссовера T_0

АННОТАЦИЯ

Температура кроссовера T_0 отвечает точке минимума на зависимости $n_o(T)$ обыкновенного показателя преломления для одноосного каламитного жидкого кристалла. Температурные зависимости необыкновенного показателя преломления $n_e(T)$ и двупреломления $\Delta n(T) = n_e - n_o$ не имеют особенностей в этой точке. Для одноосного нематика практический интерес представляют коэффициенты функции $\Delta n(T) = \Delta n_0(1 - T/T_1)^\beta$ и значение $\Delta T_0 = T_1 - T_0$. Использование нематических смесей позволяет варьировать эти параметры для оптимизации технических характеристик материала. Данная работа посвящена определению параметров ΔT_0 и β для каламитной нематической смеси, образованной каламитными нематиками разного сорта α с известными параметрами $\{p_\alpha\} = \{\Delta T_{0\alpha}, \beta_\alpha, B_1^{(\alpha)}\}$, где $B_1^{(\alpha)} = d\langle n(T) \rangle_\alpha / dT$, $\langle n \rangle_\alpha = (n_e + 2n_o)_\alpha / 3$. Показано, что значения ΔT_0 и β зависят от объемных долей φ_α смешиваемых компонентов и параметров $\{p_\alpha\}$. Получено уравнение для определения ΔT_0 и найдены его решения для трех бинарных нематических смесей с разными наборами $\{p_\alpha\}$. Исследованы нелинейные зависимости $\Delta T_0(\varphi_\alpha)$, $\beta(\varphi_\alpha)$ для этих смесей.

DOI:
10.18083/LCAppl.2022.1.67

Для цитирования:

Аверьянов Е. М. Температура кроссовера T_0 для одноосной каламитной нематической смеси // Жидк. крист. и их практич. использ. 2022. Т. 22, № 1. С. 67–75.

*Автор для переписки: aver@iph.krasn.ru

© Аверьянов Е. М., 2022

Research Article

CROSSOVER TEMPERATURE T_0 FOR UNIAXIAL CALAMITIC
NEMATIC MIXTURE

Evgeniy M. Aver'yanov*

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia.

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 14 January 2022

Approved 1 February 2022

Accepted 7 February 2022

Key words:Liquid crystalline mixtures,
crossover temperature T_0

ABSTRACT

The crossover temperature T_0 corresponds to the minimum point at the dependence $n_o(T)$ of the ordinary refractive index for uniaxial liquid crystal. The temperature dependences of the extraordinary refractive index $n_e(T)$ and the birefringence $\Delta n(T) = n_e - n_o$ have no peculiarities at this point. For uniaxial nematic mesogen, the coefficients of the function $\Delta n(T) = \Delta n_0(1 - T/T_1)^\beta$ and the value $\Delta T_0 = T_1 - T_0$ are of practical interest. The use of nematic mixtures makes it possible to vary these parameters in order to optimize operating characteristics of material. This work is devoted to determining the parameters ΔT_0 and β for calamitic nematic mixture consisting of different calamitic nematics of sort α with known parameters $\{p_\alpha\} = \{\Delta T_{0\alpha}, \beta_\alpha, B_1^{(\alpha)}\}$, where $B_1^{(\alpha)} = d\langle n(T) \rangle_\alpha / dT$, $\langle n \rangle_\alpha = (n_e + 2n_o)_\alpha / 3$. The values ΔT_0 and β are shown to depend on the volume fractions φ_α of the mixed components and parameters $\{p_\alpha\}$. The equation for determining ΔT_0 was derived and its solutions were found for three binary nematic mixtures with different sets $\{p_\alpha\}$. Nonlinear dependences $\Delta T_0(\varphi_\alpha)$ and $\beta(\varphi_\alpha)$ for these mixtures were studied.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.1.67

For citation:Aver'yanov E. M. Crossover temperature T_0 for uniaxial calamitic nematic mixture. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 67–75 (in Russ.).

*Corresponding author: aver@iph.krasn.ru

© Aver'yanov E.M., 2022

Введение

В устройствах электрооптики и фотоники на жидких кристаллах (ЖК) в качестве рабочих сред используются одноосные ЖК-смеси, позволяющие варьировать их термодинамические, диэлектрические и оптические характеристики. Среди последних актуальны значения и температурные зависимости обыкновенного (n_o), необыкновенного (n_e) показателей преломления и двупреломления $\Delta n = n_e - n_o$. Для эффективной работы некоторых устройств в широком интервале температур необходимо слабое изменение $n_o(T)$ или $n_e(T)$. Отметим примеры, касающиеся зависимости $n_o(T)$.

Рассмотрим полимерную пленку с показателем преломления n_p , в которой диспергирован ансамбль капель каламитного нематика с $\Delta n > 0$, и анизотропией $\Delta\epsilon(\omega) > 0$ низкочастотной диэлектрической проницаемости. Пленка минимально рассеивает свет с волновым вектором \mathbf{k} , нормальным к плоскости пленки, при достаточно сильном электрическом поле $\mathbf{E}(\omega) \parallel \mathbf{k}$, приложенном к пленке и обеспечивающем однородную ориентацию оптических осей капель $\mathbf{n}_d \parallel \mathbf{E}(\omega)$ с условием $n_o(T) = n_p$ [1]. Та же пленка максимально рассеивает свет при $\mathbf{E}(\omega) = 0$, хаотичной ориентации осей \mathbf{n}_d относительно \mathbf{k} и $n_{eff} \neq n_p$ [1], где n_{eff} – эффективный показатель преломления ансамбля капель нематика. В иных условиях эксперимента, при исходной однородной ориентации осей $\mathbf{n}_d \parallel \mathbf{k}$ капель каламитного нематика с $\Delta n > 0$ и $\Delta\epsilon(\omega) < 0$ пленка максимально прозрачна при $\mathbf{E}(\omega) = 0$ и $n_o(T) = n_p$ [2], а минимально прозрачна при достаточно сильном поле $\mathbf{E}(\omega) \parallel \mathbf{k}$ и $n_{eff} \neq n_p$ [2]. Для устройств, основанных на этих электрооптических эффектах, рабочий интервал температур должен быть удален от температуры T_{NI} фазового перехода нематик – изотропная жидкость, а середина этого интервала должна отвечать точке минимума T_o на зависимости $n_o(T)$, поскольку при большом значении разности $T_{NI} - T_o$ в широкой окрестности T_o изменение $n_o(T)$ пренебрежимо мало [3]. Точку минимума на зависимости $n_o(T)$ для каламитных нематиков в литературе называют «температурой кроссовера T_o ».

Дискотические нематики и их ЖК-смеси с $\Delta n < 0$ эффективно используются в отражательных ЖК-дисплеях на *твист*-эффекте в качестве граничной компенсирующей пленки с гомеотропной ориентацией оптической оси для увеличения угла зрения и улучшения визуальных характеристик

дисплея [4–6]. Это требует высоких значений n_o и Δn , чем обусловлен интерес к дискотическим нематикам с высокими значениями Δn [7]. При достаточно высоких значениях Δn для этого типа ЖК на зависимости $n_o(T)$ может наблюдаться точка максимума T_o [8], в широкой окрестности которой изменение $n_o(T)$ пренебрежимо мало. Таким образом, в широком смысле термин «температура кроссовера T_o » можно отнести к точке экстремума на зависимости $n_o(T)$ для однокомпонентных и многокомпонентных каламитных и дискотических нематиков.

В повестке дня стоит прогноз разности $T_{NI} - T_o$ для нематической смеси, состоящей из нематиков одного типа (каламитных или дискотических) с молекулами разного химического сорта α и известными зависимостями $n_{o,e}^{(\alpha)}(T)$. Такой прогноз возможен на основе соотношений аддитивности [9], связывающих оптические свойства одноосной ЖК-смеси [зависимости $n_{o,e}(T)$, $\Delta n(T)$, $\langle n(T) \rangle = (n_e + 2n_o)/3$] с подобными свойствами составляющих ее одноосных ЖК-компонентов. Цели данной работы: развитие метода определения разности $\Delta T_o = T_1 - T_o$ и коэффициента β зависимости $\Delta n(T) = \Delta n_o(1 - T/T_1)^\beta$ для нематической смеси по известным зависимостям $n_{o,e}^{(\alpha)}(T)$; демонстрация метода на примере трех модельных бинарных каламитных нематических смесей с разными значениями параметров $\Delta T_{o\alpha}$, β_α и $B_1^{(\alpha)} = d\langle n(T) \rangle_\alpha / dT$; исследование нелинейных зависимостей $\Delta T_o(\phi_\alpha)$, $\beta(\phi_\alpha)$ от объемных долей ϕ_α компонентов этих смесей.

Параметры ΔT_o , β для каламитной нематической смеси

Рассмотрим каламитные нематические ЖК сорта α (α -ЖК), составляющие нематическую смесь с объемными долями компонентов ϕ_α до смешивания. Предположим, что при фиксированной для всех α -ЖК длине световой волны λ для каждого из них известны значения $n_{o,e}^{(\alpha)}(\lambda, T_\alpha)$ на массиве $\{T_\alpha\}$ реперных температур в достаточно широком интервале $T_\alpha^{(\min)} \leq \{T_\alpha\} \leq T_{NI}^{(\alpha)}$. Это позволяет в области $T \leq T_{NI}^{(\alpha)}$ использовать аппроксимации [3]

$$\Delta n_\alpha(T) = \Delta n_{o\alpha} [1 - T/T_1^{(\alpha)}]^\beta, \quad (1)$$

$$\langle n(T) \rangle_\alpha = B_{0\alpha} + B_1^{(\alpha)} T \quad (2)$$

с подгоночными коэффициентами $\Delta n_{0\alpha} = \Delta n_{\alpha}(T = 0 \text{ К})$, $T_1^{(\alpha)} > T_{\text{NI}}^{(\alpha)}$, β_{α} , $B_{0\alpha}$ и $B_1^{(\alpha)}$, которые определяются методом наименьших квадратов. Для краткости записи в (1), (2) и далее опущена зависимость коэффициентов от λ . Формуле (1) соответствует производная по T :

$$\Delta n_{\alpha}'(T) = -\beta_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(T) / (T_{1\alpha} - T). \quad (3)$$

Экстремуму функции $n_o^{(\alpha)}(T) = \langle n(T) \rangle_{\alpha} - \Delta n_{\alpha}(T) / 3$ отвечает значение $T_o^{(\alpha)}$, при котором выполняется соотношение

$$B_1^{(\alpha)} = \langle n \rangle_{\alpha}'(T_o^{(\alpha)}) = \Delta n_{\alpha}'(T_o^{(\alpha)}) / 3. \quad (4)$$

При всех температурах имеем $\Delta n_{\alpha}'(T) < 0$, и равенство (4) возможно при $B_1^{(\alpha)} < 0$, что имеет место для каламитных нематиков с малыми и средними значениями $\Delta n_{\alpha}(T)$ [3]. Для разности $\Delta T_{\alpha\alpha} = T_1^{(\alpha)} - T_o^{(\alpha)}$ из (3), (4) следует связь

$$\Delta T_{\alpha\alpha} = \beta_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha\alpha}) / (3|B_1^{(\alpha)}|). \quad (5)$$

Используя здесь (1), получаем [3]

$$\Delta T_{\alpha\alpha} = T_1^{(\alpha)} \left[\frac{\beta_{\alpha} \Delta n_{0\alpha}}{3T_1^{(\alpha)} |B_1^{(\alpha)}|} \right]^{1-\beta_{\alpha}}. \quad (6)$$

Нерегулярные зависимости коэффициентов β_{α} , $B_1^{(\alpha)}$ и $T_1^{(\alpha)}$ от λ гораздо слабее, чем монотонная зависимость $\Delta n_{0\alpha}(\lambda) \propto \Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha\alpha}, \lambda)$ [10], в результате чего величина $\Delta T_{\alpha\alpha}(\lambda)$ в (5) возрастает с ростом $\Delta n_{0\alpha}$ по мере снижения λ и приближения к длинноволновой полосе электронного поглощения α -ЖК, поляризованной вдоль оптической оси. При фиксированной величине λ максимальное значение $\Delta T_{\alpha\alpha}(\lambda) = T_1^{(\alpha)}(\lambda)$ при $T_o^{(\alpha)} = 0$ отвечает минимальной величине

$$|B_{1o}|^{(\alpha)} = \beta_{\alpha} \Delta n_{0\alpha} / (3T_1^{(\alpha)}). \quad (7)$$

Для наличия точки $T_o^{(\alpha)} > 0 \text{ К}$ необходимо выполнение неравенств $B_1^{(\alpha)} < B_{1o}^{(\alpha)} < 0$.

Для рабочих устройств актуальны значения $\Delta T_o \gg (T_1 - T_{\text{NI}})$ и $\Delta T_{\alpha\alpha} \gg (T_1^{(\alpha)} - T_{\text{NI}}^{(\alpha)})$, где максимальные значения разности $T_1^{(\alpha)} - T_{\text{NI}}^{(\alpha)}$ для известных нематиков не превышают 2–3 градусов [3, 10]. Поэтому в функциях $\langle n(\Delta T) \rangle$, $\Delta n(\Delta T)$ для смеси можно использовать аргумент $\Delta T = T_1 - T$ вместо $T_{\text{NI}} - T$, а в функциях $\langle n(\Delta T_{\alpha}) \rangle_{\alpha}$, $\Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha})$ для α -ЖК – аргумент $\Delta T_{\alpha} = T_1^{(\alpha)} - T$ вместо $T_{\text{NI}}^{(\alpha)} - T$. Опуская

индекс α в формулах (1)–(7), получим их аналоги для ЖК-смеси. Величина ΔT_o дается формулой

$$\Delta T_o = \beta \Delta n(\Delta T_o) / (3|B_1|). \quad (8)$$

При $\Delta T = \Delta T_{\alpha}$ функции $\Delta n(\Delta T)$ и $\Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha})$ связаны выражением [9]

$$\Delta n(\Delta T) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha}). \quad (9)$$

При $\Delta T = \Delta T_{\alpha} = \Delta T_o$ отсюда получаем

$$\Delta n(\Delta T_o) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(\Delta T_o). \quad (10)$$

Дифференцирование обеих частей формулы (9) по $\Delta T = \Delta T_{\alpha}$ дает связь

$$\Delta n'(\Delta T) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \Delta n_{\alpha}'(\Delta T_{\alpha}) \quad (11)$$

производной

$$\Delta n'(\Delta T) = \beta \Delta n(\Delta T) / \Delta T, \quad (12)$$

с производными

$$\Delta n_{\alpha}'(\Delta T_{\alpha}) = \beta_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha}) / \Delta T_{\alpha}. \quad (13)$$

Подстановка этих производных в (11) при $\Delta T = \Delta T_{\alpha} = \Delta T_o$ и учет (10) дают соотношение

$$\beta = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \beta_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(\Delta T_o) [\sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(\Delta T_o)]^{-1}, \quad (14)$$

связывающее коэффициенты β и β_{α} формул типа (1) для ЖК-смеси и ее компонентов. Подстановка выражений (10), (14) в формулу (8) преобразует ее к виду

$$3|B_1| \Delta T_o = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \beta_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(\Delta T_o). \quad (15)$$

Используем здесь представление

$$\Delta n_{\alpha}(\Delta T_o) = \Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha\alpha}) [\Delta n_{\alpha}(\Delta T_o) / \Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha\alpha})],$$

учтем следующую из (5) связь

$$\beta_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha\alpha}) = 3|B_1^{(\alpha)}| \Delta T_{\alpha\alpha}$$

и следующее из (1) соотношение

$$\Delta n_{\alpha}(\Delta T_o) / \Delta n_{\alpha}(\Delta T_{\alpha\alpha}) = (\Delta T_o / \Delta T_{\alpha\alpha})^{\beta_{\alpha}}. \quad (16)$$

В результате формула (15) принимает вид

$$B_1 = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} B_1^{(\alpha)} (\Delta T_{\alpha\alpha} / \Delta T_o)^{1-\beta_{\alpha}}. \quad (17)$$

При $\Delta T = \Delta T_{\alpha}$ функции $\langle n(\Delta T) \rangle$ и $\langle n(\Delta T_{\alpha}) \rangle_{\alpha}$ связаны соотношением [9]

$$\langle n(\Delta T) \rangle = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \langle n(\Delta T_{\alpha}) \rangle_{\alpha}. \quad (18)$$

Перейдем в формуле (2) к переменной ΔT_α и используем в (18) следующие аппроксимации

$$\langle n(\Delta T) \rangle = \langle n(T_1) \rangle - B_1 \Delta T, \\ \langle n(\Delta T_\alpha) \rangle_\alpha = \langle n(T_1^{(\alpha)}) \rangle_\alpha - B_1^{(\alpha)} \Delta T_\alpha. \quad (19)$$

Дифференцирование обеих частей выражения (18) по $\Delta T = \Delta T_\alpha$ и учет (19) дают соотношение

$$B_1 = \sum_\alpha \varphi_\alpha B_1^{(\alpha)}. \quad (20)$$

Введем параметры $q_\alpha = \varphi_\alpha B_1^{(\alpha)} / B_1$, для которых $\sum_\alpha q_\alpha = 1$. Подстановка (20) в (17) приводит к уравнению

$$\sum_\alpha q_\alpha (\Delta T_{0\alpha} / \Delta T_0)^{1-\beta_\alpha} = 1 \quad (21)$$

относительно $\Delta T_0 \{p_\alpha\}$ при известных параметрах $\{p_\alpha\} = \{\varphi_\alpha, B_1^{(\alpha)}, \beta_\alpha, \Delta T_{0\alpha}\}$. Комбинация соотношений (5), (8), (10), (16) дает выражение

$$\beta = [\sum_\alpha (q_\alpha / \beta_\alpha) (\Delta T_{0\alpha} / \Delta T_0)^{1-\beta_\alpha}]^{-1}, \quad (22)$$

эквивалентное соотношению (14). Численное решение уравнения (21) и подстановка полученного значения $\Delta T_0 \{p_\alpha\}$ в (22) дают величину $\beta \{p_\alpha\}$ для ЖК-смеси при фиксированном наборе $\{p_\alpha\}$. Изменение концентраций φ_α компонентов в смеси одного состава или изменение состава смеси сопровождаются изменением $\Delta T_0 \{p_\alpha\}$ и $\beta \{p_\alpha\}$.

При выполнении неравенств $|\beta_\alpha - \beta_{\alpha'}| \ll \{1 - \beta_\alpha, 1 - \beta_{\alpha'}\}$ для всех $\alpha \neq \alpha'$ в формуле (21) значения β_α можно заменить средней величиной $\beta^* = (\sum_\alpha \beta_\alpha) / N$, где N – число компонентов смеси. Тогда приближенное значение ΔT_0^* дается выражением

$$\Delta T_0^* = [\sum_\alpha q_\alpha (\Delta T_{0\alpha})^{1-\beta^*}]^{1/(1-\beta^*)}. \quad (23)$$

Рассмотрим ограничения, налагаемые на величины ΔT_0 и ΔT_0^* формой соотношений (21) и (23). Преобразуем уравнение (21) к виду

$$\Delta T_0 = \sum_\alpha q_\alpha \Delta T_{0\alpha} (\Delta T_0 / \Delta T_{0\alpha})^{\beta_\alpha} \quad (24)$$

и учтем неравенство [11]

$$x^r < r(x-1) + 1 \quad (25)$$

при $x > 0$ ($x \neq 1$) и $0 < r < 1$. Полагая $x_\alpha = \Delta T_0 / \Delta T_{0\alpha}$ и $r_\alpha = \beta_\alpha$, с учетом (25) из (24) получаем

$$\Delta T_0 < [\sum_\alpha q_\alpha \Delta T_{0\alpha} (1 - \beta_\alpha)] / [\sum_\alpha q_\alpha (1 - \beta_\alpha)]. \quad (26)$$

С использованием для компонент смеси новых долей $\mu_\alpha = q_\alpha (1 - \beta_\alpha) / \sum_\alpha q_\alpha (1 - \beta_\alpha)$, удовлетворяющих условию $\sum_\alpha \mu_\alpha = 1$, ограничение (26) принимает вид

$$\Delta T_0 < \sum_\alpha \mu_\alpha \Delta T_{0\alpha} = \Delta T_{0\mu}. \quad (27)$$

При одинаковых значениях β_α для компонентов смеси отсюда следует

$$\Delta T_0 < \sum_\alpha q_\alpha \Delta T_{0\alpha} = \Delta T_{0q}. \quad (28)$$

Далее учтем неравенство [11]

$$[\sum q_\alpha (x_\alpha)^r]^{1/r} < [\sum q_\alpha (x_\alpha)^s]^{1/s}, \quad (29)$$

справедливое при $x_\alpha > 0$ и $s > r > 0$. Полагая здесь $x_\alpha = \Delta T_{0\alpha}$, $r = 1 - \beta^*$ и $s = 1$, получаем ограничение

$$\Delta T_0^* < \Delta T_{0q}. \quad (30)$$

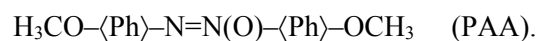
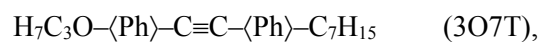
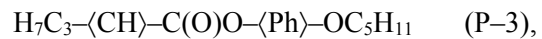
При близких значениях β_α компоненты смеси с более высокими значениями $|B_1^{(\alpha)}|$ и $q_\alpha > \varphi_\alpha$ дают более высокий вклад в значения ΔT_0 , ΔT_0^* и ΔT_{0q} , чем в среднее значение

$$\Delta T_{0m} = \sum_\alpha \varphi_\alpha \Delta T_{0\alpha}. \quad (31)$$

Поэтому для смесей с разными наборами параметров $\{p_\alpha\}$ можно ожидать разных соотношений между величинами ΔT_0 , ΔT_0^* , $\Delta T_{0\mu}$, ΔT_{0q} , ΔT_{0m} и изменения этих соотношений при изменении φ_α . Это более явно должно проявиться для смесей с меньшим числом компонентов. Перейдем к анализу модельных бинарных нематических смесей, состоящих из известных нематиков с разными наборами параметров $\{p_\alpha\}$.

Зависимости $\Delta T_0(\varphi_1)$, $\beta(\varphi_1)$ для бинарных камитных нематических смесей

Рассмотрим нематические смеси M(LC₁/LC₂), образованные каламитными нематиками (LC_α) с показанной ниже структурой молекул.



Здесь $\langle CH \rangle$, $\langle BCO \rangle$ и $\langle Ph \rangle$ – циклогексановое, бициклооктановое и фенильное кольца. Нематическая смесь гомологов циклогексанкарбоновых кислот (CHCA) состоит из молекулярных димеров,

образованных за счет водородных связей между концевыми фрагментами C(O)OH молекул. В качестве модельных здесь использовались смеси M_1 (5BCO/CHCA), M_2 (3O7T/P-3) и M_3 (РАА/CHCA), в которых смесь CHCA рассматривалась как отдельный компонент смесей $M_{1,3}$. Оптические параметры нематиков, выступающих в качестве компонентов смесей M_{1-3} , были определены ранее при различных значениях λ [3, 10] и приведены в *таблице* для $\lambda = 589$ нм.

Для компонентов этих смесей выполняются неравенства $\Delta T_{0\alpha} \gg (T_1^{(\alpha)} - T_{NI}^{(\alpha)})$. Поскольку для бинарной смеси значение ΔT_0 лежит между ΔT_{01} и ΔT_{02} , то имеет место неравенство $\Delta T_0 \gg (T_1 - T_{NI})$. Это обосновывает использование формул (9), (19). Из формулы (5) следует отсутствие прямой корреляции между значениями $t_{NI}^{(\alpha)}$ и параметрами $\Delta T_{0\alpha}$, что подтверждается табличными данными. При одинаковых (существенно разных) значениях $t_{NI}^{(\alpha)}$ для P-3 и 3O7T (3O7T и РАА) величины $\Delta T_{0\alpha}$ для них существенно разные (достаточно близкие). Из формулы (5) следует и отсутствие прямой корреляции между величинами $\Delta T_{0\alpha}$ и β_α , связь которых

опосредована значениями $\Delta n_\alpha(\Delta T_{0\alpha})$ и $B_1^{(\alpha)}$. Близким (заметно разным) величинам β_α для P-3 и РАА (5BCO и РАА) отвечают существенно разные значения $\Delta T_{0\alpha}$. При существенном различии химической структуры молекул для α -ЖК, различие табличных величин β_α и $B_1^{(\alpha)}$ не превышает 50 %. При этом значения $\Delta n_{0\alpha}$ и $\Delta T_{0\alpha}$ весьма чувствительны к химической и электронной структуре молекул и для табличных соединений монотонный рост $\Delta n_{0\alpha}$ сопровождается монотонным ростом $\Delta T_{0\alpha}$. В ряду смесей M_1 – M_2 – M_3 отношение β_1/β_2 ($B_1^{(1)}/B_1^{(2)}$) изменяется немонотонно как 0,883–0,875–1,274 (1,170–0,768–1,317), а отношение $\Delta T_{01}/\Delta T_{02}$ двукратно возрастает с каждым шагом как 2,2–4,6–9,1 и является основным фактором изменения $\Delta T_0(\varphi_1)$ для каждой смеси. Нюансы зависимости $\Delta T_0(\varphi_1)$ определяются соотношением величин β_1 и β_2 ($B_1^{(1)}$ и $B_1^{(2)}$).

На рисунке 1 приведены зависимости $\Delta T_0(\varphi_1)$, полученные для смесей M_{1-3} численным решением уравнения (21) при использовании табличных параметров $\Delta T_{0\alpha}$, β_α , $B_1^{(\alpha)}$ и варьировании φ_1 .

Таблица. Параметры t_{NI} , t_1 , ΔT_0 (°C), Δn_0 , β и B_1 (10^{-4} 1/K) нематических ЖК (LC_α) при $\lambda = 589$ нм

Table. Parameters t_{NI} , t_1 , ΔT_0 (°C), Δn_0 , β and B_1 (10^{-4} 1/K) of nematic liquid crystals (LC_α) at $\lambda = 589$ nm

LC_α	t_{NI}	t_1	ΔT_0	Δn_0	β	$-B_1$	Ref.
CHCA	92,0	92,21	4,71	0,0714	0,1643	4,0616	[3]
P-3	66,0	66,11	8,61	0,1254	0,2017	4,6665	[3]
5BCO	101,0	101,91	10,38	0,1718	0,1450	4,7540	[3]
3O7T	65,0	66,12	39,63	0,3525	0,1765	3,5826	[10]
РАА	135,0	137,80	43,04	0,5290	0,2094	5,3483	[10]

Для всех смесей зависимости $\Delta T_0(\varphi_1)$ в меньшей или большей степени отличаются от линейной зависимости

$$\Delta T_{0m}(\varphi_1) = \Delta T_{02} + \varphi_1(\Delta T_{01} - \Delta T_{02}). \quad (32)$$

Для бинарных смесей подстановка выражения $\Delta T_{0m}(\varphi_1)$ вместо ΔT_0 в уравнение (21) преобразует его в уравнение относительно концентрации φ_{1m} , которая отвечает равенству

$$\Delta T_{0m}(\varphi_{1m}) = \Delta T_0(\varphi_{1m}). \quad (33)$$

Для смеси M_1 зависимость $\Delta T_0(\varphi_1)$ близка к $\Delta T_{0m}(\varphi_1)$, однако равенство (33) имеет место только при $\varphi_{1m} = 0$ и 1. Отличие зависимостей $\Delta T_{0m}(\varphi_1)$ и

$\Delta T_0(\varphi_1)$ при малых φ_1 характеризует производная $A = [d(\Delta T_0)/d\varphi_1]_{\varphi_1=0}$. Функции (32) отвечает значение $A_m = \Delta T_{01} - \Delta T_{02}$. Для функции $\Delta T_0(\varphi_1)$ из формул (17), (20) следует выражение

$$A = \frac{\Delta T_{02} B_1^{(1)} [(\Delta T_{01} / \Delta T_{02})^{1-\beta_1} - 1]}{B_1^{(2)} (1 - \beta_2)}. \quad (34)$$

Учет неравенства (25) с параметрами $x = \Delta T_{01}/\Delta T_{02}$ и $r = 1 - \beta_1$ дает ограничение

$$A < \frac{B_1^{(1)}(1 - \beta_1)}{B_1^{(2)}(1 - \beta_2)} A_m = A_u. \quad (35)$$

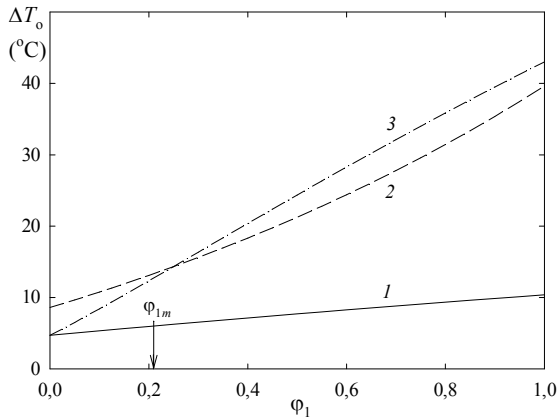


Рис. 1. Зависимости величин $\Delta T_0 = T_1 - T_0$ от объемной концентрации φ_1 компонента $\alpha = 1$ для смесей M_1 (1), M_2 (2) и M_3 (3); φ_{1m} – корень уравнения (33) для смеси M_3

Fig. 1. The values of $\Delta T_0 = T_1 - T_0$ as functions of the volume fraction φ_1 of component $\alpha = 1$ for mixtures M_1 (1), M_2 (2) and M_3 (3); φ_{1m} is the root of the equation (33) for mixture M_3

Для смеси M_1 из (34) получаем $A_1 = 6,37^\circ > A_m = 5,67^\circ$, и во всем интервале изменения φ_1 выполняется $\Delta T_0 > \Delta T_{om}$. Для данной смеси при всех значениях φ_1 справедливы соотношения

$$\Delta T_{om} < \Delta T_0^* < \Delta T_0 < \Delta T_{oq} < \Delta T_{om}, \quad (36)$$

которые согласуются с неравенством $|B_1^{(1)}| > |B_1^{(2)}|$. Разность $\Delta T_0 - \Delta T_0^*$ ($\Delta T_{oq} - \Delta T_0$) имеет максимальную величину $0,03^\circ$ ($0,05^\circ$) при $\varphi_1 = 0,45$ ($0,4$) и монотонно снижается до нуля на концах интервала изменения φ_1 , а максимальному значению $\Delta T_0^* - \Delta T_{om} = 0,14^\circ$ отвечает $\varphi_1 = 0,5$. Близость ΔT_0 к ΔT_0^* связана с близостью величин $\beta_{1,2}$, а близость ΔT_0 к ΔT_{om} обусловлена близостью значений $A_{u1} = 6,79^\circ$ и A_m .

Для смеси M_2 равенство (33) выполняется только при $\varphi_{1m} = 0$ и 1, а неравенства $A_2 = 20,83^\circ < A_{u2} = 24,57^\circ < A_m = 31,02^\circ$ отвечают соотношению $\Delta T_0 < \Delta T_{om}$ во всем интервале изменения φ_1 , что хорошо видно на рис. 1. Для данной смеси при всех значениях φ_1 справедливы неравенства

$$\Delta T_0^* < \Delta T_0 < \Delta T_{oq} < \Delta T_{om} < \Delta T_{om}. \quad (37)$$

Их отличие от (36) обусловлено соотношением $|B_1^{(1)}| < |B_1^{(2)}|$ при том же соотношении $\beta_1 < \beta_2$, что и для смеси M_1 . Разность $\Delta T_0 - \Delta T_0^*$ ($\Delta T_{oq} - \Delta T_0$) имеет максимальную величину $0,23^\circ$ ($0,82^\circ$) при $\varphi_1 = 0,5$ ($0,55$), а максимальному значению $\Delta T_{om} - \Delta T_{oq} =$

$2,04^\circ$ отвечает $\varphi_1 = 0,55$. Рост разности $\Delta T_0 - \Delta T_0^*$ для смеси M_2 обусловлен более сильным различием величин $\beta_{1,2}$.

Для смеси M_3 получаем $\varphi_{1m} \approx 0,2091$ кроме концов интервала изменения φ_1 . В области $\varphi_{1m} < \varphi_1 < 1$ выполняются неравенства

$$\Delta T_{om} < \Delta T_0 < \Delta T_0^* < \Delta T_{om} < \Delta T_{oq}, \quad (38)$$

которые отличаются от неравенств (36) соотношением величин ΔT_0 и ΔT_0^* (ΔT_{oq} и ΔT_{om}), хотя в этой области изменения φ_1 для смесей $M_{1,3}$ функции $\Delta T_0(\varphi_1)$ выпуклы вверх. В области $0 < \varphi_1 < \varphi_{1m}$ соотношениям $A_3 = 35,25^\circ < A_m = 38,33^\circ < A_{u3} = 47,75^\circ$ отвечают неравенства

$$\Delta T_0 < \Delta T_{om} < \Delta T_0^* < \Delta T_{om} < \Delta T_{oq}, \quad (39)$$

которые существенно отличаются от неравенств (37) при том, что в этой области изменения φ_1 для смесей $M_{2,3}$ функции $\Delta T_0(\varphi_1)$ выпуклы вниз. Общей чертой соотношений (36)–(39) являются неравенства (27), (28) и (30), а соотношения величин ΔT_0 , ΔT_0^* , ΔT_{om} между собой, как и соотношение между ΔT_{om} и ΔT_{oq} (ΔT_{oq} и ΔT_{om}), зависят от конкретных значений параметров $\{\rho_\alpha\}$.

Переход от смеси M_1 к M_3 с сохранением соотношения $|B_1^{(1)}| > |B_1^{(2)}|$ и изменением соотношения между β_1 и β_2 показывает, что неравенство $\Delta T_{om} < \Delta T_0$ при высоких значениях φ_1 обусловлено неравенством $|B_1^{(1)}| > |B_1^{(2)}|$, а появление точки $\varphi_{1m} \neq 0$ и области $0 < \varphi_1 < \varphi_{1m}$ с соотношением $\Delta T_0 < \Delta T_{om}$ связано с неравенством $\beta_1 > \beta_2$ для смеси M_3 . При переходе от смеси M_2 к смеси M_3 смена соотношений между $|B_1^{(1)}|$ и $|B_1^{(2)}|$, а также между β_1 и β_2 сопровождается сменой соотношения между ΔT_0 и ΔT_0^* (ΔT_{oq} и ΔT_{om}) во всем интервале изменения φ_1 , причем разность $\Delta T_0^* - \Delta T_0$ не превышает максимального значения $0,49^\circ$ при $\varphi_1 = 0,4$. Максимальное отличие ΔT_0^* от ΔT_0 для данной смеси по сравнению со смесями $M_{1,2}$ обусловлено максимальным различием величин $\beta_{1,2}$.

Использование в формуле (23) вместо β^* минимального (β_{\min}) или максимального (β_{\max}) значений из набора $\{\beta_\alpha\}$ дает величины $\Delta T_0^*(\beta_{\min})$ или $\Delta T_0^*(\beta_{\max})$, для которых с учетом неравенств (29) выполняются соотношения $\Delta T_0^*(\beta_{\max}) < \Delta T_0^* < \Delta T_0^*(\beta_{\min})$. Проверка показала, что для смесей M_{1-3} интервал значений $\{\Delta T_0^*(\beta_{\max}) - \Delta T_0^*(\beta_{\min})\}$ узкий, а величины $\Delta T_0^*(\beta_{\min})$ и $\Delta T_0^*(\beta_{\max})$ занимают то же

положение в неравенствах (36)–(39), что и значение ΔT_o^* . Малость разности $|\Delta T_o^* - \Delta T_o|$ для смесей M_{1-3} говорит о том, что при типичном различии величин β_α для известных нематиков формула (23) является хорошим приближением для практических оценок $\Delta T_o \approx \Delta T_o^*$.

Параметры β и β_α определяют, соответственно, термооптические свойства ЖК-смеси и ее компонентов. На рисунке 2 показаны зависимости $\beta(\varphi_1)$ для обсуждаемых смесей, рассчитанные по формуле (22) с использованием приведенных на рис. 1 зависимостей $\Delta T_o(\varphi_1)$.

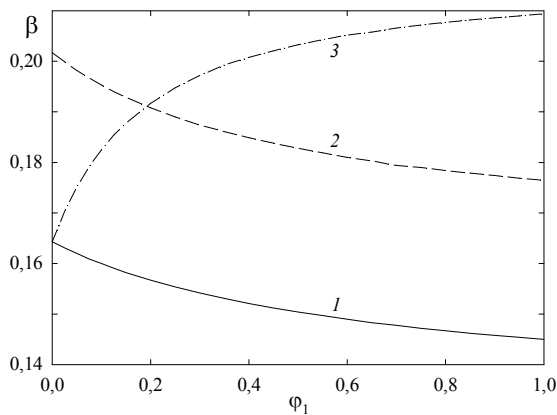


Рис. 2. Зависимости величин β (22) от объемной концентрации φ_1 компонента $\alpha = 1$ для смесей M_1 (1), M_2 (2) и M_3 (3)

Fig. 2. The values of β (22) as functions of the volume fraction φ_1 of component $\alpha = 1$ for mixtures M_1 (1), M_2 (2) and M_3 (3)

Несмотря на то что значение $\beta^* = (\sum \beta_\alpha)/N$ является хорошим приближением для практических оценок величины $\Delta T_o \approx \Delta T_o^*$, нелинейные зависимости $\beta(\varphi_1)$ отличаются от β^* и линейной зависимости

$$\beta_m(\varphi_1) = \beta_2 + \varphi_1(\beta_1 - \beta_2). \quad (40)$$

Различие функций $\beta(\varphi_1)$ и $\beta_m(\varphi_1)$ при малых φ_1 характеризует производная $D = (d\beta/d\varphi_1)_{\varphi_1=0}$, для которой из формул (17), (20), (22), (34) следует выражение

$$D = \kappa(\beta_1 - \beta_2) \quad (41)$$

с коэффициентом

$$\kappa = [\beta_2 B_1^{(1)}/\beta_1 B_1^{(2)}](\Delta T_{o1}/\Delta T_{o2})^{1-\beta_1}. \quad (42)$$

Знак и величина D определяются разностью $\beta_1 - \beta_2$ и коэффициентом κ . Ввиду относительно малого различия значений β_2/β_1 и $B_1^{(1)}/B_1^{(2)}$ для смесей M_{1-3} , основными факторами нелинейного изменения $\beta(\varphi_1)$ являются разность $\beta_1 - \beta_2$ и отношение $\Delta T_{o1}/\Delta T_{o2}$. Для смесей M_1 , M_2 и M_3 коэффициенты $\kappa_1 = 2,61$, $\kappa_2 = 3,08$ и $\kappa_3 = 5,94$ существенно отличаются от $\kappa_m = 1$ для $\beta_m(\varphi_1)$. Из-за большой величины $\Delta T_{o1}/\Delta T_{o2} = 9,14$ для смеси M_3 даже малая концентрация примеси $\alpha = 1$ приводит к существенному отличию функции $\beta(\varphi_1)$ от $\beta_m(\varphi_1)$ и изменению термооптических свойств смеси.

Выводы

Изложенное выше показывает, что наличие зависимостей $n_{o,e}^{(\alpha)}(T)$ для α -компонентов нематической смеси и использование аппроксимаций (1), (2) позволяет определить коэффициенты этих аппроксимаций и использовать их для определения значений $\Delta T_{o\alpha}$ (6). Разработанный здесь метод определения разности $\Delta T_o = T_1 - T_o$ и коэффициента β зависимости $\Delta n(T) = \Delta n_0(1 - T/T_1)^\beta$ для нематической смеси по известным значениям параметров $\{p_\alpha\} = \{\varphi_\alpha, \beta_\alpha, B_1^{(\alpha)}, \Delta T_{o\alpha}\}$ не требует информации о значениях T_{N1} , T_1 для смеси. Демонстрация метода для трех модельных бинарных каламитных нематических смесей с разными значениями параметров β_α , $B_1^{(\alpha)}$ и $\Delta T_{o\alpha}$ выявила особенности нелинейных зависимостей $\Delta T_o(\varphi_1)$, $\beta(\varphi_1)$ от объемных долей φ_1 одного из компонентов смесей и показала, каким образом эти особенности зависят от соотношений между параметрами $\beta_{1,2}$, $B_1^{(1,2)}$ и $\Delta T_{o(1,2)}$.

Получено простое выражение (23) для значения ΔT_o^* , дающего достаточно точную оценку величины ΔT_o . Формулы (14) и (22), связывающие коэффициенты β и β_α зависимостей (1) для смеси и ее компонентов, как и формула (20), связывающая коэффициенты зависимостей (19), дают возможность количественной интерпретации, оптимизации и прогнозирования термооптических свойств нематических смесей.

Зависимости $n_{o,e}^{(\alpha)}(T, \lambda)$ являются практически обязательной характеристикой вновь синтезируемых ЖК, а в мировой литературе накоплен огромный массив данных по таким зависимостям. Соотношения аддитивности для оптических свойств нематических смесей [9] и результаты

настоящей работы позволяют использовать этот банк данных для оптимизации свойств известных ЖК-материалов, а также моделирования и прогноза новых материалов с заданными свойствами.

Список источников / References

1. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с. [Zharkova G.M, Sonin A.S. Liquid-crystalline composites. Novosibirsk : Nauka, 1994, 214 p. (in Russ.).]
2. Sharma V., Kumar P., Kumar Raina K. Simultaneous effects of external stimuli on preparation and performance parameters of normally transparent reverse mode polymer-dispersed liquid crystals – a review. *J. Mater. Sci.*, 2021, **56**, 18795–18836. DOI: 10.1007/s10853-021-06489-7.
3. 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 behavior of refractive indices of uniaxial nematics and cholesterics. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2007, **2**, 63–73 (in Russ.).]
4. 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.
5. 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.
6. Kawata K. Orientation control and fixation of discotic liquid crystal. *Chem. Rec.*, 2002, **2** (1), 59–80. DOI:10.1002/tcr.10015.
7. 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.
8. Аверьянов Е. М. Температурное поведение показателей преломления дискотических нематиков с высоким двупреломлением // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18, № 3. С. 37–44. [Aver'yanov E.M. Temperature behavior of refractive indices of discotic nematics with high birefringence. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (3), 37–44. DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.37].
9. Аверьянов Е. М. Аддитивные оптические свойства одноосной жидкокристаллической смеси // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, № 3. С. 68–75. [Aver'yanov E.M. Additive optical properties of uniaxial liquid-crystalline mixture. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (3), 68–75. DOI: 10.18083/LCAppl.2021.3.68].
10. Аверьянов Е. М. Влияние дисперсии показателей преломления на особенности их температурного поведения в одноосных жидких кристаллах // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2007. Вып. 3. С. 5–13. [Aver'yanov E.M. Influence of dispersion of the refractive indices on the features of their temperature behavior in uniaxial liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2007, **3**, 5–13 (in Russ.).]
11. Беккенбах Э., Беллман Р. Неравенства. М. : Мир, 1965. 276 с. [Beckenbach E.F., Bellman R. Inequalities. Berlin-Göttingen-Heilderberg: Springer-Verlag, 1961, 276 p.].

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

Поступила 14.01.2022, одобрена 1.02.2022, принята 7.02.2022
Received 14.01.2022, approved 1.02.2022, accepted 7.02.2022