

Новые особенности фазового перехода смектик-*A*–кристалл-*B* в гомологическом ряду жидких кристаллов

Е. М. Аверьянов¹⁾

Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 9 января 2014 г.

Для гомологов ряда алкил-*p*-(4-алкоксибензилиденамино-)циннаматов определены компоненты L_j тензора Лорентца и плотность поляризуемости молекул G в смектической-*A* и кристаллической-*B* фазах. В обеих фазах величина L_j (G) является линейной (квадратичной) функцией параметра ориентационного порядка молекул S , инвариантной (неинвариантной) относительно перехода *A*–*B*, который проявляется в виде скачков δL_j и δG и усиления зависимости $G(S)$. Рост длины концевых молекулярных цепей и ослабление межслоевой корреляции молекул сопровождаются усилением перехода первого рода *A*–*B* и зависимостей $G(S)$ в обеих фазах вместе с ростом δL_j , δG . Изменение δG и зависимость $G(S)$ в *B*-фазе связаны с изменением конформации (уплощением) ароматических молекулярных остовов.

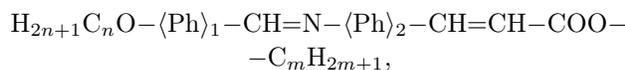
DOI: 10.7868/S0370274X14030102

1. Для кристаллических смектиков-*B* [1] с дальним внутри- и межслоевым позиционным порядком молекул характерен кроссовер между двумерным и трехмерным плавлением при фазовом переходе в смектик-*A* [2] с жидкостным позиционным порядком молекул в слоях и квазидальним одномерным позиционным порядком слоев. Характер перехода *A*–*B* и степень проявления трехмерного упорядочения молекул в *B*-фазе зависят от степени межслоевой корреляции молекул. В связи с выяснением молекулярной природы перехода *A*–*B* возникает вопрос о влиянии внутрислоевого порядка молекул в обеих фазах на тензор молекулярной поляризуемости γ и диполь-дипольные межмолекулярные взаимодействия при варьировании межслоевой корреляции молекул. Ответ на него может дать рефрактометрия жидких кристаллов (ЖК) одного гомологического ряда с переходом *A*–*B*, для которых степень межслоевой корреляции молекул зависит от длины концевых молекулярных цепей, находящихся в конформационно-разупорядоченном состоянии.

Для одноосных ортогональных фаз *A* и *B* компоненты $\varepsilon_j = 1 + 4\pi N f_j \gamma_j$ диэлектрической проницаемости для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \parallel$) и поперек ($j = \perp$) оптической оси \mathbf{n} , связаны с числом N молекул в единице объема усредненными по ансамблю компонентами γ_j молекулярной поляризуемости, компонентами $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$ тензора локального поля и компонентами L_j тензора Лорентца ($\text{Sp}L = 1$). В видимой области прозрачно-

сти $\varepsilon_j = n_j^2$, где n_j – показатели преломления ЖК. Анизотропия тензора L характеризует анизотропию диполь-дипольного взаимодействия молекул и является индикатором локальной анизотропии среды на мезоскопических масштабах [3]. Для слоистых молекулярных сред, подобных фазам *A* и *B*, вклад межслоевого диполь-дипольного взаимодействия молекул в компоненты L_j пренебрежимо мал по сравнению с вкладом внутрислоевого взаимодействия [4]. Это делает компоненты L_j индикаторами внутрислоевого порядка молекул в фазах *A* и *B* при определении L_j из экспериментальных данных [5] без априорных предположений о свойствах тензоров γ , L , f .

В данной работе указанный подход используется для исследования компонент L_j и плотности поляризуемости $G_j = N\gamma_j$ в фазах *A* и *B* гомологов ряда алкил-*p*-(4-алкоксибензилиденамино-)циннаматов (*nO.mC*)



где $\langle \text{Ph} \rangle_{1,2}$ – фенильные кольца.

2. Для фаз *A* и *B* с оптической осью \mathbf{n} , перпендикулярной молекулярным слоям, ориентационный порядок продольных осей \mathbf{l} молекул относительно \mathbf{n} характеризуется величиной $S = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$, где θ – угол между осями \mathbf{l} и \mathbf{n} , а треугольные скобки означают усреднение по молекулярному ансамблю. Для одноосных ЖК без ограничения общности определения компонент L_j можно считать молекулы одноосными. Тензор γ характеризуется продольной (γ_l) и поперечной (γ_t) компонентами, или средним значе-

¹⁾e-mail: aver@iph.krasn.ru

нием $\bar{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$ и анизотропией $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$. Для фаз *A* и *B* с $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \propto \Delta\gamma S > 0$ определенные компонент L_{\perp} , $L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$ сводится к следующему [5]. Используются параметры $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $Q = \Delta\varepsilon/(\bar{\varepsilon} - 1)$ и величины

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

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

которые зависят от температуры T и длины световой волны λ . Искомое значение $L_{\perp}(T)$ дается выражением [5]

$$L_{\perp} = L_{\perp k} - \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \left\{ (b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \right\}, \quad (2)$$

где $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$. Сюда входит функция $b(\lambda, T)$, зависящая от неизвестной функции $\bar{\gamma}(\lambda, T)$. При известных значениях $n_j(\lambda, T)$ для дискретного набора величин λ_i ($i = 1 - p$) в видимой области функция $b(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_q(T)\lambda^q. \quad (3)$$

Величина $L_{\perp}(T)$ не зависит от λ . Температуре T отвечают $q + 2$ неизвестных ($L_{\perp}^{(q)}, a_0 - a_q$). Они находятся из системы $q + 2 = p$ уравнений (2), каждое из которых соответствует одному из значений λ_i . Степень используемого в (3) приближения определяется точностью экспериментальных значений $n_j(\lambda, T)$ и шириной интервала аппроксимации $\lambda_1 - \lambda_p$.

Показатели преломления $n_j(\lambda_i, T)$ для фаз *A* и *B* гомологов 2O.2C, 3O.2C, 4O.3C, 8O.3C и 8O.5C были измерены с точностью $5 \cdot 10^{-4}$ в работе [6] и табулированы при значениях $\lambda_1 = 0.5461$ мкм, $\lambda_2 = 0.5893$ мкм и $\lambda_3 = 0.6438$ мкм. Для всех гомологов величина $\Delta\varepsilon(\lambda_i, T)$ изменяется скачком при температуре T_{AB} фазового перехода *A*-*B* первого рода, характерного для кристаллической-*B* фазы ЖК 2O.2C [7] и других производных азометинов [1]. При данной точности значений $n_j(\lambda_i, T)$ и узком интервале $\lambda_1 - \lambda_3$ параметры $L_{\perp}^{(1)}(T)$ изменяются нерегулярно. Величины $\langle L_{\perp}^{(0)}(T) \rangle$, усредненные по значениям $L_{\perp}^{(0)}(T)$ для трех пар реперов λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_3$, изменяются регулярно и адекватны точности значений $n_j(\lambda_i, T)$. Таким образом, следует принять $L_{\perp}(T) = \langle L_{\perp}^{(0)}(T) \rangle$.

3.1. При снижении T рост $L_{\perp}(T)$ в *A*-фазе сменяется скачком $\delta L_{\perp}(T_{AB})$ и последующим ростом в

B-фазе. Для каждого гомолога *nO.mC* при заданной λ функции $L_{\perp}(T)$ и $L_{\perp k}(T, \lambda)$ связаны выражением

$$L_{\perp}(T) = \alpha(\lambda)L_{\perp k}(T, \lambda) + \beta(\lambda). \quad (4)$$

Эти зависимости приведены на рис. 1 при значении

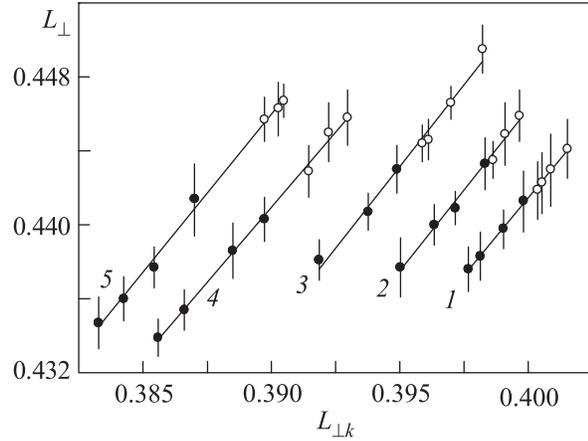


Рис. 1. Зависимости (4) в фазах *A* (закрытые кружки) и *B* (открытые кружки) гомологов 2O.2C (1), 3O.2C (2), 4O.3C (3), 8O.3C (4) и 8O.5C (5) при $\lambda = 0.5893$ мкм. Графики с номерами $N = 2 - 5$ смещены вверх на $0.004(N - 1)$ единиц

$\lambda = \lambda_2$, которому соответствуют все приведенные ниже спектрально-зависимые величины. Вертикальные штрихи на рисунке показывают стандартное отклонение значений $L_{\perp}^{(0)}(T)$ от $\langle L_{\perp}^{(0)}(T) \rangle$. Связь (4) инвариантна относительно перехода *A*-*B*. Для гомологов *nO.mC* коэффициенты формулы (4) зависят от длины концевых цепей молекул и с высокой точностью связаны выражением $\beta = (1 - \alpha)/3$. Так, для 8O.5C имеем $\alpha = 1.7092$, $\beta = -0.2366$ и $(1 - \alpha)/3 = -0.2364$. С учетом этого из (4) следует выражение

$$\alpha = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3) \approx \text{const}. \quad (5)$$

В силу малости $Q \ll 3$ выполняется соотношение $L_{\perp k} - 1/3 \propto Q$, откуда с учетом (5) следует пропорциональность $L_{\perp} - 1/3 \propto Q$. Далее учтем связь

$$Q = S\Delta\gamma/[\bar{\gamma}(1 + \sigma)], \quad (6)$$

где поправка σ на анизотропию $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$ имеет вид [5]

$$\sigma = \frac{\Delta f(Q^2 - 9)(3 + 2Q)}{Q[3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0 + \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)]}. \quad (7)$$

Подстановка сюда $\Delta f = Q(\bar{\varepsilon} - 1)(1 - \alpha)/3$ и учет неравенства $Q \ll 3$ показывают, что зависимость σ от $\Delta T = T - T_{AB}$ является слабой. Так, для ЖК 8O.5C

при $\Delta T = 35.6$ К и -29.9 К имеем $\sigma = 0.270$ и 0.285 . Для гомологов $nO.mC$ изменение $\sigma(\Delta T) = \sigma_0 + \sigma_1 \Delta T$ в фазах A и B нечувствительно к переходу $A-B$, а с ростом $x = n + m$ величина $\sigma_0(x)$ монотонно возрастает от $\sigma_0(4) = 0.270$ до $\sigma_0(13) = 0.278$. Таким образом, для каждого гомолога $nO.mC$ пропорциональность $L_{\perp} - 1/3 \propto Q \propto S$ связывает рост $L_{\perp}(T)$ в обеих фазах при снижении T и скачок δL_{\perp} с ростом параметра ориентационного порядка молекул S вследствие повышения плотности упаковки молекул в слоях. Это согласуется с монотонным ростом толщины молекулярных слоев в обеих фазах ЖК 2O.2C при снижении T и переходе $A-B$ [8].

3.2. Рассмотрим связь величины δL_{\perp} и характера перехода $A-B$ с длиной цепей x . Величина δL_{\perp} является индикатором различия внутрислоевого порядка фаз A, B (которое определяет характер перехода $A-B$) и проявления этого различия в диполь-дипольном взаимодействии молекул. На рис. 2 приведены зависимости $L_{\perp}(x)$ при $T = T_{AB}$ в фазах A и B . Отсутствие четно-нечетной альтернации в из-

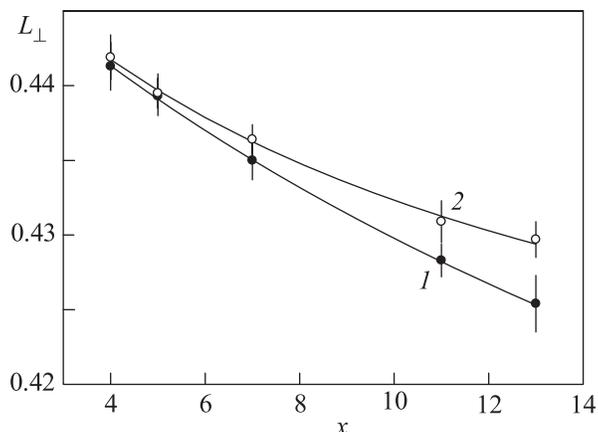


Рис. 2. Зависимости $L_{\perp}(x)$ при $T = T_{AB}$ в фазах A (1) и B (2) гомологов $nO.mC$. Сплошные линии — аппроксимации функцией (8)

менении $L_{\perp}(x)$ свидетельствует о конформационно-разупорядоченном состоянии концевых цепей молекул $nO.mC$ в обеих фазах [9]. Это объясняет соотношение $l > d$ [8] между длиной l молекул $nO.mC$ при *trans*-конформации цепей и толщиной d молекулярных слоев в монослойных фазах A и B . Для гомолога 2O.2C с короткими концевыми цепями и сильной межслоевой корреляцией молекул малая величина δL_{\perp} свидетельствует о слабом переходе $A-B$ первого рода, что соответствует термодинамическим данным [10, 11]. С ростом x и ослаблением межслоевой корреляции молекул вследствие конформаци-

онной разупорядоченности цепей усиление перехода $A-B$ первого рода сопровождается ростом δL_{\perp} .

Снижение $L_{\perp}(x)$ и $Q(x)$ с ростом x в обеих фазах гомологов $nO.mC$ обусловлено снижением отношения $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ при удлинении концевых цепей молекул и подобно снижению $L_{\perp}(m)$ для смектической- A фазы гомологов 2O.mMC [9], отличающихся от $nO.mC$ заменой фрагмента $CH=CH$ на фрагмент $CH=C(CH_3)$. Снижение $L_{\perp}(x)$ также аналогично снижению L_{\perp} при снижении $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ в результате замены π -сопряженных фенильных колец в молекулярном остове насыщенными циклическими фрагментами [5, 12, 13]. Зависимости $L_{\perp}(x)$ в обеих фазах хорошо аппроксимируются функцией [9]

$$F(x) = (Cx + D)/(x + E), \quad (8)$$

которая описывает изменение величины $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ в гомологических рядах ЖК [12]. При $x = 0$ значения $L_{\perp}^{(A)}(0) = 0.452$ и $L_{\perp}^{(B)}(0) = 0.454$ для фаз A и B отвечают слабой кристаллизации A -фазы и переходу $A-B$, близкому к переходу второго рода. Действительно, уже для гомолога 1O.2C с монотропной B -фазой [14] энтальпия перехода $A-B$ вдвое меньше, чем для этого перехода в ЖК 2O.2C [11].

С ростом x энтальпия перехода $A-B$ возрастает [11]. Пределу $x \rightarrow \infty$ соответствует значение $L_{\perp}(\infty)$ для молекул в виде длинных полиметиленовых цепей либо для молекул, не имеющих в своем остове ароматических π -сопряженных фрагментов (например, при замене фенильных колец в остове циклогексановыми). Для смектической- A фазы гомологов $nO.mC$ значение $L_{\perp}^{(A)}(\infty) = 0.371 \pm 0.014$ совпадает с аналогичной величиной 0.368 ± 0.014 для A -фазы гомологов 2O.mMC [9], а также со значениями $L_{\perp} = 0.363-0.374$ для бислойных липидных мембран, мультислойных лэнгмюровских пленок арахидата кадмия [5] и A -фазы холестериновых эфиров жирных кислот [13].

Для B -фазы значение $L_{\perp}^{(B)}(\infty) = 0.409 \pm 0.009$ дает $\delta L_{\perp}(\infty) = 0.038 \gg 0.004 = \delta L_{\perp}(13)$ и отвечает сильному проявлению внутрислоевого кристаллического порядка в диполь-дипольном взаимодействии молекул по сравнению с A -фазой. Это соответствует нереально сильному переходу $A-B$ первого рода при слабой межслоевой корреляции молекул и объясняет причину того, что для неамфифильных и неполярных мезогенных молекул с циклогексановыми кольцами и/или другими насыщенными циклическими фрагментами в остове кристаллическая- B фаза соседствует с нематической или изотропной фазой [15, 16]. Здесь прослеживается аналогия с тем, что

для 4-бутокибензилиден-4'-октиланилина с нематической, смектической-*A* и кристаллической-*B* фазами при увеличении давления рост энтропии перехода *A*–*B* сопровождается сужением интервала *A*-фазы и ее исчезновением в конечной критической точке, после которой остается линия переходов кристалл-*B*-нематик [2].

3.3. Для выяснения молекулярной природы перехода *A*–*B* мы используем компоненты $G_j = N\gamma_j = \gamma_j/v$ плотности поляризуемости, где v – объем, приходящийся на молекулу в среде [9]. Наиболее точно определяемая величина $G = N\bar{\gamma}$ дается выражением

$$G = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi(\bar{\varepsilon} + 2)(b + r_0)}. \quad (9)$$

Для каждого ЖК *nO.mC* при снижении T рост G в *A*-фазе сменяется скачком $\delta G(T_{AB})$ и последующим ростом в *B*-фазе. Изменение $G(T)$ в каждой фазе наилучшим образом аппроксимируется функцией

$$G = G_0 + G_2(\Delta\varepsilon)^2. \quad (10)$$

Эти зависимости при $\lambda = \lambda_2$ показаны на рис. 3. С

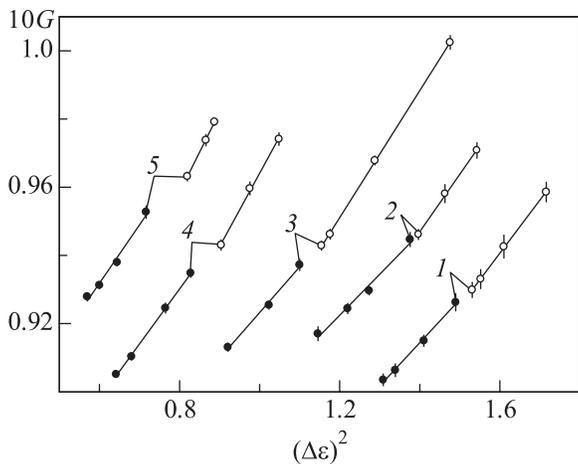


Рис. 3. Зависимости (10) в фазах *A* (закрытые кружки) и *B* (открытые кружки) гомологов 2O.2C (1), 3O.2C (2), 4O.3C (3), 8O.3C (4) и 8O.5C (5) при $\lambda = 0.5893$ мкм. Графики с номерами $N = 2 - 5$ смещены вверх на $0.03(N-1)$ единиц

учетом $\Delta\varepsilon \propto S$ отсюда следуют квадратичная зависимость $G(S)$. Функции (10) инвариантны относительно перехода *A*–*B*, поскольку для каждого гомолога *nO.mC* коэффициент $G_2^{(B)}$ в *B*-фазе больше, чем $G_2^{(A)}$ в *A*-фазе. Рост x и усиление перехода *A*–*B* первого рода сопровождаются монотонным ростом величин $G_2^{(A)}$, δG , $G_2^{(B)}$ и разности $G_2^{(B)} - G_2^{(A)}$.

Зависимости $G(x)$ для обеих фаз при $T = T_{AB}$ дают информацию о плотностях поляризуемости моле-

кулярного остова, $G_c = \bar{\gamma}_c/v_c$, и метиленовых фрагментов цепей, $G_\mu = \bar{\gamma}_\mu/v_\mu$. Здесь $\bar{\gamma}_c$ и v_c ($\bar{\gamma}_\mu$ и v_μ) – средняя поляризуемость и объем, приходящиеся на остов молекулы (метиленовый фрагмент цепи) в ЖК. Аддитивность величин $\bar{\gamma}_c$ и $\bar{\gamma}_\mu$ (v_c и v_μ) для молекул *nO.mC* позволяет записать

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_c + x\bar{\gamma}_\mu, \quad v = v_c + xv_\mu. \quad (11)$$

С учетом этого зависимость $G(x)$ сводится к функции (8), в которой $C = G_\mu$ и $D/E = G_c$. Зависимости $G(x)$ для обеих фаз ЖК *nO.mC* при $T = T_{AB}$ хорошо аппроксимируются функцией (8) с параметрами $G_\mu^{(A)} = 0.074 \pm 0.005$, $G_\mu^{(B)} = 0.075 \pm 0.002$, $G_c^{(A)} = 0.108 \pm 0.034$, $G_c^{(B)} = 0.107 \pm 0.024$. Неизменность G_μ при переходе *A*–*B* говорит об одинаковом конформационно-разупорядоченном состоянии концевых цепей в обеих фазах. Различие $G_c > G_\mu$ способствует внутрислойной сегрегации молекулярных остовов и цепей в фазах *A* и *B* с понижением температуры. Неизменность G_c при переходе *A*–*B* показывает близкую степень сегрегации молекулярных остовов в этих фазах при $T = T_{AB}$.

Зависимость (10) аналогична квадратичной зависимости $\bar{\gamma}(S)$ в нематической фазе 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина (MBVA) [17]. Она обусловлена изменением сил осцилляторов $f_{\pi\pi}(S)$ и $f_{n\pi}(S)$ длинноволновых электронных переходов $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$, поляризованных вдоль длинной оси **1** молекулы, в результате межмолекулярных взаимодействий и изменения конформации молекулярного остова. Уплотнение молекул в слоях сопровождается уменьшением угла φ_N между фрагментом $\text{CH}=\text{N}$ и фенильным кольцом $(\text{Ph})_2$ молекулярного остова. Это ведет к росту параметра $Q_2 = \langle \cos^2 \varphi_N \rangle = \eta_0 + \eta_2 S^2$ конформационного состояния молекул ЖК [18]. Результатом соотношений $f_{\pi\pi} \propto Q_2$ и $f_{n\pi} \propto 1 - Q_2$ являются квадратичные зависимости $f_{\pi\pi}(S)$ и $f_{n\pi}(S)$, которые дают вклад в квадратичные зависимости $\gamma_l(S)$, $\Delta\gamma(S)$ и $\bar{\gamma}(S)$. Для фаз *A* и *B* квадратичная зависимость $Q_2(S)$ сохраняется при различии коэффициентов $\eta_{0,2}$ в разных фазах.

Для гомологов *nO.mC* аппроксимация зависимостей $G_{\parallel}(\lambda)$, $G(\lambda)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_3$ функцией

$$Y(\lambda) = Y_b + P\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_r^2) \quad (12)$$

в каждой температурной точке дает близкие величины $\lambda_r(G_{\parallel}) \gtrsim \lambda_r(G)$. Для всех гомологов *nO.mC* в *A*-фазе зависимости $\lambda_r(T)$ регулярны и близки к аналогичным величинам $\lambda_r(\gamma_l) \gtrsim \lambda_r(\bar{\gamma})$ и максимумам полос электронного поглощения MBVA для переходов $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$ [17]. На рис. 4 приведены темпера-

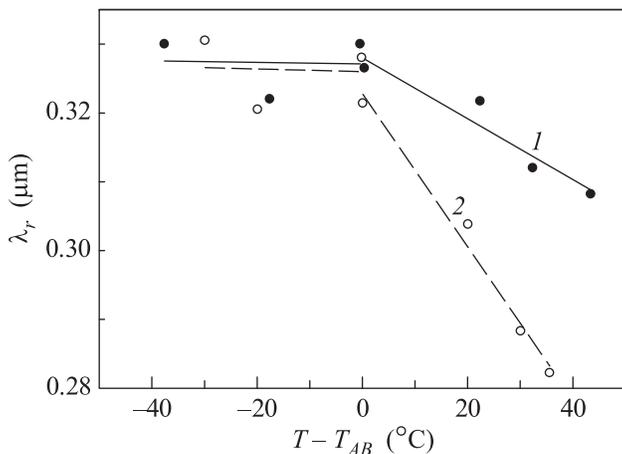


Рис. 4. Температурные зависимости величин λ_r для функций $G_{\parallel}(\lambda)$ вида (12) в фазах A и B гомологов 3O.2C (1) и 8O.5C (2). Сплошные и штриховые линии – интерполяции

турные зависимости величин $\lambda_r(G_{\parallel})$ для гомологов 3O.2C и 8O.5C с наименьшим и наибольшим значениями δG . Разброс величин $\lambda_r(G_{\parallel})$ в обеих фазах обусловлен неточностью значений $n_j(\lambda_i)$. Разброс значений $L_{\perp}(T)$ на рис. 1 в масштабе рис. 4 не проявляется. В A -фазе рост $\lambda_r(G_{\parallel})$ с понижением температуры свидетельствует о смещении длинноволновых полос электронного поглощения за счет усиления межмолекулярных взаимодействий при внутрислойной сегрегации молекулярных остовов и концевых цепей. Максимальная (минимальная) производная $|d\lambda_r/dT|$ для 8O.5C (3O.2C) коррелирует с максимальным (минимальным) значением $G_2^{(A)}$. Для ЖК 8O.5C переход $A-B$ сопровождается слабым скачком $\lambda_r(G_{\parallel})$ по сравнению с полным изменением $\lambda_r(G_{\parallel})$ в A -фазе. Для остальных гомологов $nO.mC$ изменение $\lambda_r(G_{\parallel})$ при этом переходе отсутствует. Это подтверждает близкую степень сегрегации молекулярных остовов в фазах A и B в окрестности T_{AB} . Постоянство $\lambda_r(G_{\parallel})$, $\lambda_r(G)$ в фазе B для всех ЖК $nO.mC$ говорит об изменении $\delta G(T_{AB})$ и возрастании $G(S)$ в этой фазе преимущественно за счет увеличения $Q_2(S)$, слабо влияющего на $\lambda_r(G_{\parallel})$, $\lambda_r(G)$ [17]. Уплотнение молекулярных остовов при их псевдогексагональной упаковке в слоях B -фазы [19] согласуется с низким значением среднего межмолекулярного расстояния d_w в слоях гомологов 2O.2C и 8O.5C [7, 8] по сравнению с шириной фенильного кольца, а также с отсутствием свободного вращения молекул вокруг их продольных осей 1.

Снижение угла φ_N при переходе $A-B$ для гомологов $nO.mC$ сопровождается усилением электронного сопряжения фрагментов остова, ростом вели-

чин γ_i , $\Delta\gamma$, $\bar{\gamma}$ и усилением межмолекулярного притяжения, стабилизирующего B -фазу. Этому способствует мягкость бензилиденанилинового остова к изменению Q_2 под влиянием межмолекулярных взаимодействий в ЖК по сравнению с остовами молекул других химических классов [20]. Так, в слагаемом $\Delta F_Q = (\Delta Q_2)^2/2\chi_Q$ плотности свободной энергии ЖК [18] для МВВА и алкилцианобифенилов имеем, соответственно, $\chi_Q = 0.80$ и $\simeq 0.07$ см³/Дж [20]. Введение в кольцо $\langle Ph \rangle_2$ заместителей, приводящих к росту угла φ_N и снижению χ_Q , сопровождается снижением термостабильности либо исчезновением B -фазы [20]. Теперь становится понятной склонность мезогенных производных бензилиденанилина к образованию кристаллической- B фазы [1, 16].

4. Полученные результаты расширяют известные возможности рефрактометрии в исследовании перехода $A-B$ [6, 21]. При наличии значений $n_j(\lambda)$ в достаточно широкой области прозрачности определяемые с их помощью величины $L_j(T)$ и $G_j(\lambda, T)$ являются чувствительными индикаторами внутрислойной упорядоченности молекул и межмолекулярных взаимодействий. Установленные здесь зависимости (4), (8), (10), (12) дают новые сведения о межмолекулярных взаимодействиях в обеих фазах, молекулярной природе перехода $A-B$ и зависимости характера этого перехода от степени межслоевой корреляции молекул в гомологическом ряду. При переходе $A-B$ структурное упорядочение молекул изменяется взаимосогласованно с конформационным состоянием молекулярных остовов. Это позволяет с единых позиций рассматривать структурные, физические и химические аспекты данного перехода.

1. G. W. Gray and J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures*, Glasgow, Leonard Hill (1984).
2. С. М. Стишов, С. Н. Нефедов, А. Н. Зисман, Письма в ЖЭТФ **36**, 284 (1982).
3. Е. М. Аверьянов, ЖЭТФ **135**, 194 (2009).
4. M. R. Philpott, J. Chem. Phys. **58**, 588 (1973).
5. Е. М. Аверьянов, ЖЭТФ **137**, 705 (2010).
6. G. Pelzl and H. Sackmann, Symp. Faraday Soc. **5**, 68 (1971).
7. A. M. Levelut and M. Lambert, Compt. Rend. Acad. Sci. B **272**, 1018 (1971).
8. S. Diele, P. Brand, and H. Sackmann, Mol. Cryst. – Liq. Cryst. **16**, 105 (1972).
9. Е. М. Аверьянов, ЖФХ **86**, 810 (2012).
10. H. Arnold, Mol. Cryst. **6**, 63 (1966).
11. A. Beguin, J. Billard, F. Bonamy, J. M. Buisine, P. Cuvelier, J. C. Dubois, and P. Le Barny, Mol. Cryst. – Liq. Cryst. **115**, 1 (1984).

12. Е. М. Аверьянов, *Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов*, Наука, Н. (1999).
13. Е. М. Аверьянов, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 381 (2009).
14. I. G. Chistyakov, L. S. Schabischev, R. I. Jarenov, and L. A. Gusakova, *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* **7**, 279 (1969).
15. R. Eidenschink, *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* **123**, 57 (1985).
16. D. Demus, *Handbook of Liquid Crystals*, ed. by D Demus, J. D. Goodby, J. W. Gray et al., Weinheim, Wiley-VCH (1998), v. 1, ch. VI, p. 133.
17. Е. М. Аверьянов, *ФТТ* **55**, 2020 (2013).
18. Е. М. Аверьянов, *ФТТ* **24**, 2839 (1982).
19. J. Doucet, *J. de Phys. Lett.* **40**, L-185 (1979).
20. Е. М. Аверьянов, *Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм*, Изд. СО РАН, Н. (2004).
21. К.-С. Lim and J. T. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1167 (1979).