

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

Е. М. Аверьянов<sup>1)</sup>

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  $\delta L_j$  и  $\delta G$  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  $\delta L_j$ ,  $\delta G$ . Изменение  $\delta G$  и зависимость  $G(S)$  в *B*-фазе связаны с изменением конформации (уплощением) ароматических молекулярных остовов.

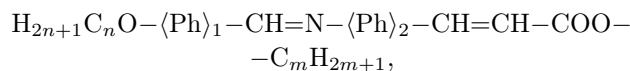
DOI: 10.7868/S0370274X14030102

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  $\gamma$  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  $\gamma_j$  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  $\gamma$ ,  $L$ ,  $f$ .

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  $\theta$  – 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  $\gamma$  характеризуется продольной ( $\gamma_l$ ) и поперечной ( $\gamma_t$ ) компонентами, или средним значе-

<sup>1)</sup>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  $\lambda$ . 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  $\lambda_i$  ( $i = 1 - p$ ) 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  $\lambda$ . 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  $\lambda_i$ . 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 20.2С, 30.2С, 40.3С, 80.3С и 80.5С 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 20.2С [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  $\lambda_i$  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  $\lambda$  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

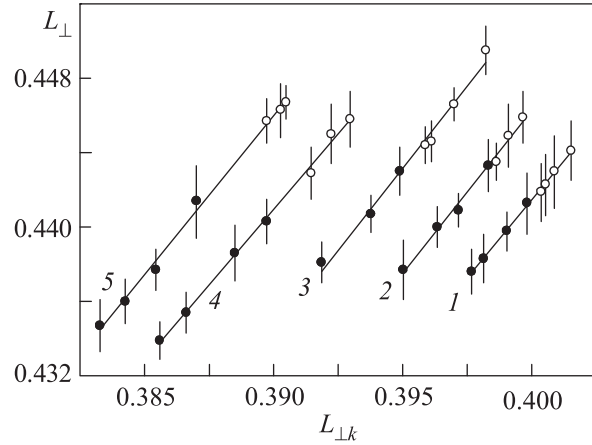


Рис. 1. Зависимости (4) в фазах *A* (закрытые кружки) и *B* (открытые кружки) гомологов 20.2С (1), 30.2С (2), 40.3С (3), 80.3С (4) и 80.5С (5) при  $\lambda = 0.5893$  мкм. Графики с номерами  $N = 2 - 5$  смещены вверх на  $0.004(N - 1)$  единиц

$\lambda = \lambda_2$ , 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 80.5С 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  $\sigma$  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  $\sigma$  от  $\Delta T = T - T_{AB}$  является слабой. Так, для ЖК 80.5С

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  $\delta L_{\perp}$  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  $\delta L_{\perp}$  и характера перехода  $A-B$  с длиной цепей  $x$ . Величина  $\delta L_{\perp}$  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-

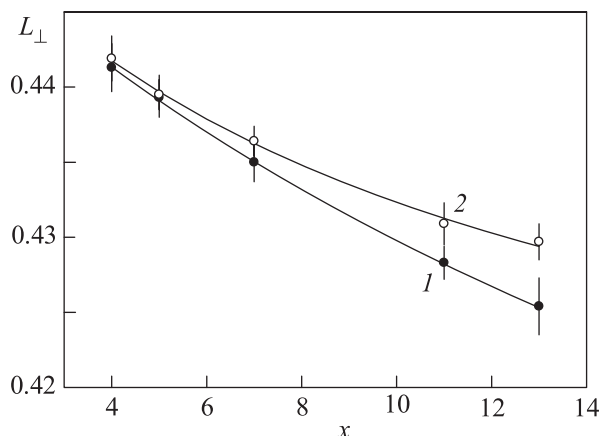


Рис. 2. Зависимости  $L_{\perp}(x)$  при  $T = T_{AB}$  в фазах  $A$  (1) и  $B$  (2) гомологов  $nO.mC$ . Сплошные линии – аппроксимация функции (8)

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  $\delta L_{\perp}$  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  $\delta L_{\perp}$ .

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  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $0.368 \pm 0.014$  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

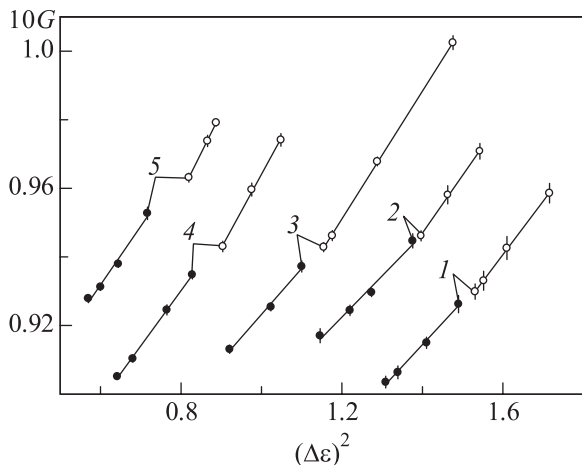


Рис. 3. Зависимости (10) в фазах *A* (закрытые кружки) и *B* (открытые кружки) гомологов 2O.2C (1), 3O.2C (2), 4O.3C (3), 8O.3C (4) и 8O.5C (5) при  $\lambda = 0.5893$  мкм. Графики с номерами  $N = 2 - 5$  смещены вверх на  $0.03(N-1)$  единиц

учетом  $\Delta\varepsilon \propto S$  отсюда следует квадратичная зависимость  $G(S)$ . Функции (10) неинвариантны 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  $G_2^{(A)}$ ,  $\delta G$ ,  $G_2^{(B)}$  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  $v_\mu$ ) – 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  $v_\mu$ ) 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  $G_\mu$  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  $\varphi_N$  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-

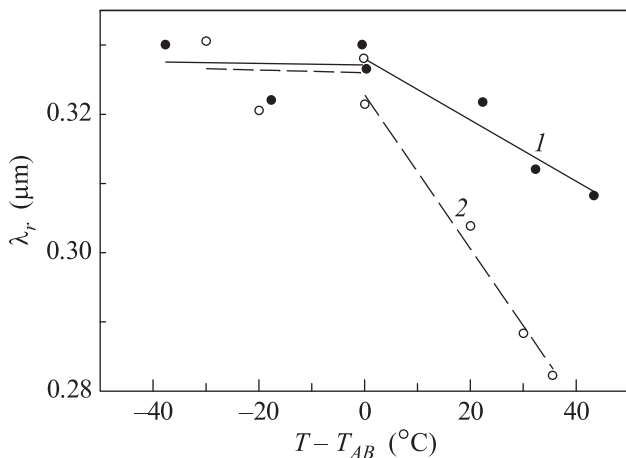


Рис. 4. Температурные зависимости величин  $\lambda_r$  для функций  $G_{\parallel}(\lambda)$  вида (12) в фазах  $A$  и  $B$  гомологов 3O.2C (1) и 8O.5C (2). Сплошные и штриховые линии – интерполяции

турные зависимости величин  $\lambda_r(G_{\parallel})$  для гомологов 3O.2C и 8O.5C с наименьшим и наибольшим значениями  $\delta G$ . 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  $\varphi_N$  при переходе  $A-B$  для гомологов  $nO.mC$  сопровождается усилением электронного сопряжения фрагментов остова, ростом вели-

чин  $\gamma_i$ ,  $\Delta\gamma$ ,  $\bar{\gamma}$  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  $\simeq 0.07$  см<sup>3</sup>/Дж [20]. Введение в кольцо  $\langle Ph \rangle_2$  заместителей, приводящих к росту угла  $\varphi_N$  и снижению  $\chi_Q$ , 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. Т. Но, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1167 (1979).