

УДК 532.783

Е. М. Аверьянов

## ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИК – ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ КАЛАМИТНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И КОНФОРМАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ КОНЦЕВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ

Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50, 660036 Красноярск, Россия. E-mail: aver@iph.krasn.ru

Для каламитных нематиков (холестериков) различных химических классов показано, что монотонно возрастающие зависимости  $t_c(n_p)$  температуры перехода нематик – изотропная жидкость от номера  $n_p$  четных ( $n_e$ ) или нечетных ( $n_o$ ) гомологов хорошо аппроксимируются функциями  $F_p(n) = t_p + D_p \exp(-\lambda_p n)$ . Две ветви  $t_c(n_o)$  и  $t_c(n_e)$  описываются одной функцией  $F(n) = F_s(n) + F_a(n)$  с гладкой частью  $F_s(n) = [F_e(n) + F_o(n)]/2$  и альтернативой  $F_a(n) = (-1)^n [F_e(n) - F_o(n)]/2$ . Выведена зависимость  $F_s(n) = t_l + D \exp(-\lambda n)$ , где коэффициент  $\lambda = -\ln(q)$  определяется отношением  $q = S_k/S_{k-1}$  ( $k \geq 2$ ) параметров ориентационного порядка  $S_k = S_1 \exp[-(k-1)/\xi]$  для метиленовых фрагментов алифатических цепей молекул в нематической фазе. Значения  $\lambda$  и  $\xi = 1/\lambda$  связаны выражением  $q = [4 - \exp(-\varepsilon)]/[4 + 8 \exp(-\varepsilon)]$  с эффективной разностью энергий  $\varepsilon = E_{gt}/RT$  для *gosh*( $g^\pm$ )- и *trans*(*t*)-ориентаций  $k$ -го фрагмента цепи относительно  $(k-1)$ -го. Прослежена связь величин  $\lambda_p$ ,  $\xi_p$ ,  $\lambda$ ,  $\xi$ ,  $q$ ,  $\varepsilon$  и функции  $F_a(n)$  с химической структурой молекул.

**Ключевые слова:** фазовый переход нематик – изотропная жидкость, гомологические ряды жидких кристаллов, конформационная подвижность молекулярных цепей.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.1.37

Е. М. Aver'yanov

## CHANGES OF THE NEMATIC–ISOTROPIC LIQUID PHASE TRANSITION TEMPERATURE IN HOMOLOGOUS SERIES OF CALAMITIC LIQUID CRYSTALS AND CONFORMATIONAL MOBILITY OF TERMINAL MOLECULAR CHAINS

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia. E-mail: aver@iph.krasn.ru

For calamitic nematics (cholesterics) of various chemical classes it was shown that monotonous increasing dependences  $t_c(n_p)$  of the nematic – isotropic liquid transition temperature on the number  $n_p$  of even ( $n_e$ ) or odd ( $n_o$ ) homologues are well approximated by functions  $F_p(n) = t_p + D_p \exp(-\lambda_p n)$ . Two branches  $t_c(n_o)$  and  $t_c(n_e)$  are described by one function  $F(n) = F_s(n) + F_a(n)$  with smooth part  $F_s(n) = [F_e(n) + F_o(n)]/2$  and alternating part  $F_a(n) = (-1)^n [F_e(n) - F_o(n)]/2$ . The dependence  $F_s(n) = t_l + D \exp(-\lambda n)$  was derived, in which coefficient  $\lambda = -\ln(q)$  is determined by the ratio  $q = S_k/S_{k-1}$  ( $k \geq 2$ ) of the orientational order parameters  $S_k = S_1 \exp[-(k-1)/\xi]$  for methylene fragments of aliphatic molecular chains in the nematic phase. The values of  $\lambda$  and  $\xi = 1/\lambda$  are related by the expression  $q = [4 - \exp(-\varepsilon)]/[4 + 8 \exp(-\varepsilon)]$  with effective difference  $\varepsilon = E_{gt}/RT$  between the energies of *gosh*( $g^\pm$ )- and *trans*(*t*)-orientations of  $k$ -th methylene fragment of the chain relative to  $(k-1)$ -th one. A connection between the values  $\lambda_p$ ,  $\xi_p$ ,  $\lambda$ ,  $\xi$ ,  $q$ ,  $\varepsilon$  with function  $F_a(n)$  and chemical structure of molecules was observed.

**Key words:** nematic – isotropic liquid phase transition, homologous series of liquid crystals, conformational mobility of molecular chains.

## Введение

Нематические (холестерические) жидкие кристаллы (ЖК) обычно состоят из молекул с относительно жестким анизотропным остовом и периферийными алифатическими цепями определенной длины [1]. Установление аналитической зависимости температуры  $t_c$  фазового перехода нематическая мезофаза – изотропная жидкость от числа  $n$  углеродных атомов в цепи представляет интерес для решения прогностических задач и понимания молекулярной природы мезоморфизма. Для каламитных ЖК, состоящих из молекул со стержнеобразным остовом и концевыми цепями, эта задача решалась в работах 70–80-х г. г. прошлого века с различными моделями гибких цепей и способами учета вкладов цепей в энергию стерического и дисперсионного межмолекулярных взаимодействий (см. [2] и ссылки там). Монотонные зависимости  $t_c(n_p)$  для четных ( $n_e$ ) и нечетных ( $n_o$ ) гомологов хорошо аппроксимируются функцией [2, 3]

$$F_1(n_p) = a_p(b_p + n_p)/(c_p + n_p). \quad (1)$$

Функция [3]

$$F_2(n_p) = A_p + B_p(n_p)^{-1} + C_p(n_p)^{-2} \quad (2)$$

с высокой точностью аппроксимирует известные зависимости  $t_c(n_p)$  с одним экстремумом. С учетом слагаемого  $\propto(n_p)^{-3}$  можно аппроксимировать редкие зависимости  $t_c(n_p)$  с несколькими экстремумами [3–5]. Использование полиномов Чебышева  $\Psi_q(x)$  [5], ортогональных на системе точек  $x_p = 1/n_p$ , позволяет определить число слагаемых ряда (2), отвечающих заданной точности аппроксимации величин  $t_c(n_p)$ . Наличие аппроксимирующих функций  $F_e(n)$  и  $F_o(n)$  для зависимостей  $t_c(n_e)$  и  $t_c(n_o)$  позволяет обе эти зависимости описать одной формулой [5]

$$F(n) = F_s(n) + F_a(n) \quad (3)$$

с гладкой частью

$$F_s(n) = [F_e(n) + F_o(n)]/2 \quad (4)$$

и альтернативой

$$F_a(n) = (-1)^n[F_e(n) - F_o(n)]/2. \quad (5)$$

Выражения (1)–(5) решают практические задачи [1–5] аппроксимации зависимостей  $t_c(n)$  для выяснения: значений  $t_c(n_p)$  у новых гомологов ряда, предельных величин  $t_c(n_p \rightarrow \infty)$  и их связи с химической структурой молекул, причин появления экстремумов функций  $t_c(n_p)$ , связи особенностей изменения  $F_s(n)$  и  $F_a(n)$  с химической структурой молекул, установления соотношений между зависимостями  $t_c(n_p)$  для разных ЖК.

Подтверждение формул (1), (2) для известных ЖК различных химических классов [1–5] показало согласованность изменения  $t_c(n_p)$  при всех значениях  $n_p$  независимо от типа функций  $t_c(n_p)$ . Одним из частных проявлений этой согласованности являются рекуррентные соотношения типа [6]

$$t_c(n_p + 2) = \alpha_p t_c(n_p) + \beta_p \quad (6)$$

для гомологов одной четности с монотонным изменением  $t_c(n_p)$  и соотношения типа [7, 8]

$$t_c(n + 3) = a t_c(n + 2) + b t_c(n + 1) + c t_c(n) + d \quad (7)$$

для гомологов разной четности. Эти соотношения эвристического характера играют вспомогательную роль в качестве линейных неоднородных разностных уравнений. Определение коэффициентов в (6), (7) методом наименьших квадратов и последующее решение этих уравнений дает аналитические выражения для искомым аппроксимирующих функций  $f(n_p)$  [6] и  $f(n)$  [7, 8].

Остаются открытыми вопросы: критериев выбора рекуррентного соотношения определенного типа для конкретного гомологического ряда с известным характером зависимостей  $t_c(n_p)$ ; связи функции (2) с соотношениями (6), (7) и видом функций  $f(n_p)$ ,  $f(n)$ ; рационального обоснования рекуррентных соотношений в рамках физических моделей; связи коэффициентов в этих соотношениях и функциях  $f(n_p)$ ,  $f(n)$  со свойствами молекул.

Настоящая работа посвящена ответам на эти вопросы для гомологических рядов каламитных ЖК с изменением  $t_c(n_p)$  при удлинении одной концевой алифатической цепи. Используемый подход основан на синтезе следствий из экспериментальных данных, полученных разными методами и отражающих проявления конформационной подвижности цепей в нематике, при учете основных закономерностей и огрублении деталей.

## Результаты и обсуждение

*Конформационная подвижность цепей в ЖК.* Рассмотрим нематическую фазу, состоящую из молекул со стержнеобразным остовом и концевой алифатической цепью. Параметром ориентационного порядка молекулярных остовов служит величина  $S_0 = \langle 3\cos^2\theta_0 - 1 \rangle / 2$ , где  $\theta_0$  – угол между директором ЖК и продольной осью  $l_0$  молекулярного остова, скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по молекулярному ансамблю. В нематике конформационная подвижность метиленовых фрагментов  $C_kH_2$  цепей

возрастает при их удалении от остова с ростом их номера  $k$ . Это вызывает снижение параметров ориентационного порядка  $S_k = \langle 3\cos^2\theta_k - 1 \rangle / 2$  метиленовых фрагментов с ростом  $k$ ,  $\theta_k$  – угол между директором ЖК и выделенной осью  $l_k$  фрагмента, которая нормальна плоскости  $C_kH_2$ . Зависимости  $S_k(k)$ , полученные методом ЯМР [9–12], имеют альтернацию, выраженную в разной степени для ЖК разных химических классов. Функции  $S_k(k)$  можно представить в виде (3). Их гладкая часть отражает главную тенденцию изменения  $S_k$  и хорошо аппроксимируется выражением [1, 13]

$$S_k = S_1 q^{k-1}, \quad (8)$$

где  $S_1 = S_0 S_\beta$ ,  $S_\beta = (3\cos^2\beta - 1)/2$ ,  $\beta$  – угол между продольными осями остова и цепи в *транс*-конформации. Используем представление

$$S_k = S_1 \exp[-(k-1)/\xi], \quad \xi = -1/\ln q. \quad (9)$$

Величины  $q$ ,  $\xi$  являются характеристиками конформационной подвижности молекулярных цепей.

Параметр  $q$  можно связать с энергетикой конформационных состояний метиленовых фрагментов цепи в рамках простой модели [1, 13] без избыточной информации о вероятностях распределения скоррелированных конформационных состояний всех фрагментов цепи [11, 12]. В нематике относительно плотная упаковка молекул исключает объемные конформации цепей, отвечающие наличию такой корреляции. В *транс*( $t$ )-конформации цепи угол между осями  $l_k$  и  $l_{k'}$  соседних фрагментов равен  $\phi_t = 0$ . При *транс*- $g^\pm$ -переходе за счет поворота связи С–С  $k$ -го фрагмента вокруг связи С–С ( $k-1$ )-го фрагмента угол между осями этих фрагментов становится равным  $\phi_g = 60^\circ$ . Отношение априорных вероятностей  $g^\pm$ - и  $t$ -состояний  $k$ -го фрагмента относительно предыдущего равно  $P_g/P_t = \exp(-\varepsilon_k)$ , где  $\varepsilon_k = E_{gt}(k)/RT$ ,  $E_{gt}(k)$  – эффективная разность энергий  $g^\pm$ - и  $t$ -состояний,  $P_t + 2P_g = 1$ . В мезофазе эффективные величины  $E_{gt}(k)$ ,  $\varepsilon_k$  зависят от внутри- и межмолекулярных взаимодействий, характера упаковки молекул и отличаются от их значений в изотропной фазе [1]. В нематике из-за отсутствия корреляции молекулярных центров тяжести вдоль директора при фиксированном значении  $\Delta t = t_c - t$  можно пренебречь зависимостью  $E_{gt}$ ,  $\varepsilon$  от  $k$ . При этом сохраняется зависимость  $E_{gt}$ ,  $\varepsilon$  от длины цепи, межмолекулярных взаимодействий и эффектов молекулярной упаковки, чувствительных к химической структуре молекулярных остовов. Степень ориентационной упорядоченности оси

заданного метиленового фрагмента относительно оси предыдущего характеризуется параметром [1]

$$q = (3\langle \cos^2\phi \rangle - 1)/2, \quad (10)$$

где  $\langle \cos^2\phi \rangle = P_t \cos^2\phi_t + 2P_g \cos^2\phi_g$ . При фиксированной ориентации оси  $l_1$  относительно  $l_0$  и учете корреляции в ориентациях осей  $l_k$  и  $l_{k'}$  только соседних фрагментов цепи приходим к формуле (8) [13]. Из (10) следует выражение

$$q = [4 - \exp(-\varepsilon)]/[4 + 8\exp(-\varepsilon)]. \quad (11)$$

Его подстановка в (9) дает зависимость  $\xi(\varepsilon)$ . Из (11) следует связь

$$\varepsilon = \ln[(1 + 8q)/4(1 - q)]. \quad (12)$$

При  $(1-q) \ll 1$  получаем  $\xi \approx 1/(1-q) \approx 2/[3\langle \cos^2\phi \rangle]$ . Значению  $\varepsilon = 1$  отвечают  $q \approx 0.523$ ,  $\xi \approx 1.54$ . При  $\varepsilon = 0$  и  $q_{min} = 1/4$  имеем  $\xi \approx 0.72 \approx 1$ .

*Анизотропия молекулярной поляризуемости.*

При свободном вращении молекул в нематике вокруг их осей  $l_0$  усредненные по ансамблю компоненты  $\gamma_j = \gamma_m + c_j \delta\gamma$  молекулярной поляризуемости для направлений вдоль ( $j = \parallel$ ,  $c_{\parallel} = 2/3$ ) и нормально ( $j = \perp$ ,  $c_{\perp} = -1/3$ ) директору определяются средним значением  $\gamma_m$  и анизотропией  $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ . Для молекул рассматриваемого типа величина  $\delta\gamma$  дается выражением [13]

$$\delta\gamma = S_0 \Delta\gamma_0 + \sum_k S_k \Delta\gamma_k. \quad (13)$$

Здесь  $\Delta\gamma_0 = (\gamma_{l_0} - \gamma_{t_0})$  – анизотропия поляризуемости молекулярного остова ( $\gamma_{l_0}$  и  $\gamma_{t_0}$  – компоненты тензора  $\gamma_0$  вдоль и нормально оси  $l_0$ ),  $\Delta\gamma_k = (\gamma_{l_k} - \gamma_{t_k})$  – анизотропия поляризуемости метиленового фрагмента в собственной системе координат ( $\gamma_{l_k}$  и  $\gamma_{t_k}$  – компоненты тензора  $\gamma_k$  вдоль и нормально оси  $l_k$ ). Суммирование  $\sum_k$  ведется по  $k = 1 \div n$  без различия величин  $\Delta\gamma_k$  для метиленовых и концевых метильного фрагментов. С учетом  $\Delta\gamma_{\mu} = S_{\beta} \Delta\gamma_k$  подстановка (8) в (13) дает

$$\delta\gamma = S_0 [\Delta\gamma_0 + \Delta\gamma_{\mu}(1 - q^n)/(1 - q)]. \quad (14)$$

Это выражение объясняет известное влияние конформационной подвижности цепей на экспериментальные зависимости  $\delta\gamma(\Delta t)$  при фиксированном  $n$  и изменение  $\delta\gamma(n)$  при фиксированном  $\Delta t$  для ЖК с различной химической структурой молекулярных остовов [13]. При известных из данных рефрактометрии значениях  $\delta\gamma(\Delta t)$ ,  $\Delta\gamma_0$ ,  $\Delta\gamma_{\mu}$  и известных из данных ЯМР значениях  $S_0(\Delta t)$  для ряда ЖК выражения (12), (14) позволили определить зависимости  $q(\Delta t)$ ,  $\varepsilon(\Delta t)$  [13].

*Зависимость  $T_c(n)$ .* Для нематика с одноосными жесткими молекулами в теории Майера – Заупе [14] выводится пропорциональность  $U \propto (S\Delta\gamma)^2 = (\delta\gamma)^2$  для анизотропной части  $U$  внутренней

энергии. В результате функция ориентационного распределения молекул  $f(\theta) \propto \exp\{[u/(k_B T)]SP_2(\cos\theta)\}$  и температура  $T_c \propto u$  зависят от  $u \propto (\Delta\gamma)^2$ . Здесь  $\theta$  – угол между продольной осью  $l$  молекулы и директором,  $P_2(\cos\theta)$  – полином Лежандра,  $S = \langle P_2 \rangle$  – параметр ориентационного порядка молекул. В рамках вариационного метода Де Жена [15] та же функция распределения выводится при постулировании пропорциональности  $U \propto S^2$ . Обобщая метод Де Жена на случай рассматриваемых здесь молекул и пренебрегая малым различием величин  $S$  и  $S_0$  из-за малого угла между осями  $l$  и  $l_0$ , мы постулируем пропорциональность  $U \propto (\delta\gamma)^2$  с величиной  $\delta\gamma$  из формулы (14). В результате функция распределения  $f(\theta, n) \propto \exp\{[u(n)/(k_B T)]SP_2(\cos\theta)\}$  зависит от  $u(n) \propto [\Delta\gamma_0 + \Delta\gamma_\mu(1 - q^n)/(1 - q)]^2$  и выполняется связь  $T_c(n) = \kappa^2 u(n)$ , где  $\kappa = \text{const}$ . Соотношения

$$T_0 = T_c(n=0) = \kappa^2 (\Delta\gamma_0)^2,$$

$$T_l = \lim_{n \rightarrow \infty} T_c(n) = \kappa^2 [\Delta\gamma_0 + \Delta\gamma_\mu/(1 - q)]^2, \quad (15)$$

$$D = -2(T_l)^{1/2} [(T_l)^{1/2} - (T_0)^{1/2}]$$

позволяют записать

$$T_c(n) = T_l + Dq^n + [D^2/(4T_l)]q^{2n}. \quad (16)$$

При условии

$$\tau_n = 4T_l/(|D|q^n) \gg 1 \quad (17)$$

из (16) получаем выражение (в шкале Цельсия)

$$t_c(n) = t_l + Dq^n, \quad (18)$$

которое отвечает монотонно возрастающей зависимости  $t_c(n)$  без альтернации и перегибов. Из (18) следует рекуррентное соотношение

$$t_c(n+1) = \alpha t_c(n) + \beta. \quad (19)$$

Коэффициенты  $\alpha = q$ ,  $\beta = t_l(1 - q)$  связывают зависимости (8), (18). Представление (18) в виде

$$t_c(n) = t_l + D \exp(-\lambda n) \quad (20)$$

с коэффициентом  $\lambda = -\ln q = 1/\xi$  связывает зависимости (9), (20).

При наличии альтернации в изменении  $t_c(n)$  и монотонно-возрастающих зависимостях  $t_c(n_p)$  без перегибов эти зависимости естественно аппроксимировать функциями

$$F_p(n) = t_{lp} + D_p \exp(-\lambda_p n), \quad (21)$$

которым отвечает соотношение (6) с коэффициентами  $\alpha_p = \exp(-2\lambda_p)$ ,  $\beta_p = t_{lp}(1 - \alpha_p)$ . Подстановка (21) в (4) дает гладкую часть функции  $t_c(n)$ :

$$F_s(n) = (1/2)[t_{le} + t_{lo} + D_e \exp(-\lambda_e n) + D_o \exp(-\lambda_o n)]. \quad (22)$$

Эта зависимость аппроксимируется функцией

$$f_s(n) = t_l + D \exp(-\lambda n). \quad (23)$$

Сравнивая (22), (23) при  $n \rightarrow \infty$  и  $n = 0$ , имеем

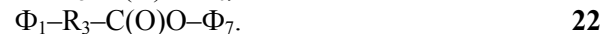
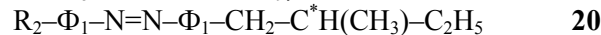
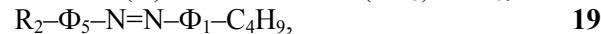
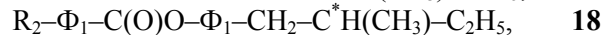
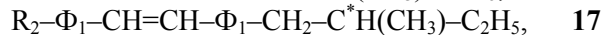
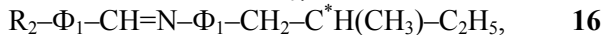
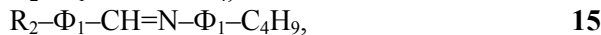
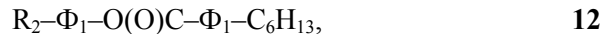
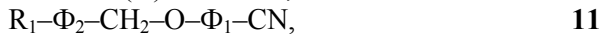
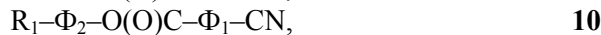
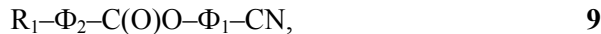
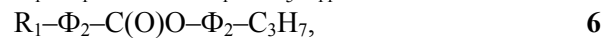
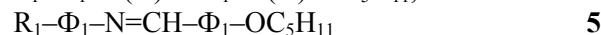
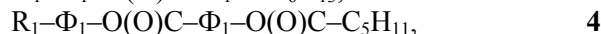
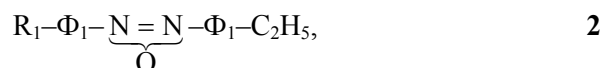
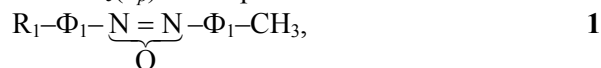
$$t_l = (t_{le} + t_{lo})/2, \quad D = (D_e + D_o)/2. \quad (24)$$

С учетом этого сравнение (22), (23) при  $n = 1$  дает

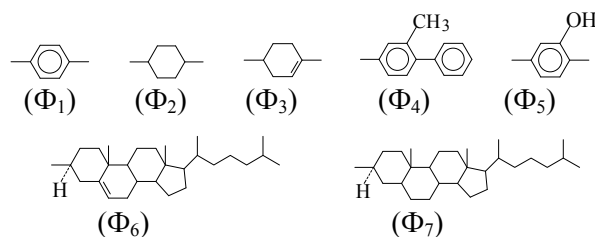
$$\lambda = \lambda_o - \ln \{ [D_o + D_e \exp(\lambda_o - \lambda_e)] / (D_o + D_e) \}. \quad (25)$$

Перейдем к проверке полученных соотношений.

*Объекты исследования.* Приведенные ниже соединения образуют нематические и холестерические ЖК [16] с монотонно возрастающими зависимостями  $t_c(n_p)$  без перегибов.



Здесь  $R_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $R_2 = \text{OC}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ ,  $R_3 = (\text{CH}_2)_n$ , а формулы фрагментов  $\Phi_1-\Phi_7$  приведены ниже.



Нумерация гомологов в алкильных (алкоксильных) цепях соответствует меньшему (большему) углу между концевой связью  $\text{X}-\text{C}_n$  и продольной осью молекулы при нечетном (четном)  $n$ . Для цепей обоих типов ветвь  $t_c(n_o)$  отвечает молекулам с более высокой анизотропией свойств (формы, поляризуемости) и лежит выше ветви  $t_c(n_e)$  [3]. Молекулы этих ЖК имеют одну алкильную (1–11) или алкоксильную (12–20) цепь переменной длины при фиксированной длине другой цепи либо с ее

заменой малой полярной группой (7–11). Остовы выбранных молекул включают фенильные и насыщенные циклические фрагменты (6–11, 21, 22), а также различные мостиковые группы. В молекулах 21 и 22 удлиняемая цепь нагружена тяжелым концевым фрагментом  $\Phi_1$ . Все эти факторы влияют на характер и плотность упаковки молекул в нематической фазе и значения  $\xi, q, \varepsilon$ .

Таблица 1. Округленные коэффициенты функций (21), (23) для молекул с алкильными цепями. Значения  $t_{lp}, D_p$  даны в °C

Table 1. The rounded coefficients of the functions (21) and (23) for the molecules with alkyl chains. The values of  $t_{lp}, D_p$  are given in °C

ЖК	$n_p$	$t_{lp}$	$-D_p$	$\lambda_p$	$\xi_p$	$q_p$	$\varepsilon_p$
1	1–9	60,1	30,6	0,34	2,9	0,71	1,8
	4–10	69,3	92,4	0,21	4,9	0,81	2,3
	1–10	63,8	60,3	0,24	4,2	0,79	2,2
2	3–9	60,7	43,0	0,15	6,8	0,86	2,7
	4–10	53,9	147,1	0,31	3,2	0,73	1,9
	3–10	55,1	91,5	0,27	3,7	0,76	2,0
3	1–9	66,6	21,2	0,34	3,0	0,71	1,8
	2–10	63,9	35,3	0,31	3,3	0,74	1,9
	1–10	65,3	28,2	0,32	3,1	0,73	1,8
4	1–9	62,9	17,9	0,40	2,5	0,67	1,6
	2–10	63,8	37,6	0,23	4,4	0,80	2,2
	1–10	62,9	27,0	0,28	3,6	0,76	2,0
5	1–7	78,3	28,7	0,70	1,4	0,50	0,9
	2–8	76,2	41,4	0,44	2,3	0,64	1,5
	1–8	77,1	34,2	0,52	1,9	0,59	1,3
6	1–5	59,0	144,2	0,62	1,6	0,54	1,1
	2–6	57,0	139,6	0,50	2,0	0,61	1,3
	1–6	57,7	141,1	0,56	1,8	0,57	1,2
7	1–7	58,3	214,0	0,94	1,1	0,39	0,5
	2–12	58,2	142,3	0,49	2,1	0,61	1,3
	1–12	57,4	164,7	0,67	1,5	0,51	1,0
8	1–7	60,1	208,9	0,83	1,2	0,44	0,7
	2–8	63,5	126,6	0,43	2,3	0,65	1,5
	1–8	60,8	158,2	0,62	1,6	0,54	1,1
9	3–7	84,2	74,1	0,54	1,9	0,58	1,2
	2–8	79,9	184,5	0,69	1,5	0,50	0,9
	2–8	81,9	127,3	0,63	1,6	0,53	1,0
10	3–7	75,3	43,3	0,34	2,9	0,71	1,8
11	3–7	56,7	81,3	0,46	2,2	0,63	1,4

Результаты аппроксимаций. Зависимости  $t_c(n_p)$  (°C) аппроксимировались формулой (21) с использованием опций *Analysis/Regression Wizard\ Exponential Decay/Single, 3 Parameter* пакета *Sigma Plot 12.5*. Полученные значения  $t_{lp}, D_p, \lambda_p$  использовались в формуле (22), которая аппроксимиро-

валась функцией (23). Для каждого из ЖК 1–9 (12, 13) округленные коэффициенты  $t_{lp}, D_p, \lambda_p$  и величины  $\xi_p, q_p, \varepsilon_p$  даны в первой и второй строках табл. 1 (2). Для указанных ЖК округленные коэффициенты  $t_l, D, \lambda$  формулы (23) и величины  $\xi, q, \varepsilon$  приведены в третьей строке табл. 1 (2). Округленные коэффициенты формулы (21) для ЖК 10, 11 и 14–22 даны в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Округленные коэффициенты функций (21), (23) для молекул с алкоксильными цепями и молекул 21, 22. Значения  $t_{lp}, D_p$  даны в °C

Table 2. The rounded coefficients of the functions (21) and (23) for the molecules with alkoxy chains and the molecules 21 and 22. The values of  $t_{lp}, D_p$  are given in °C

ЖК	$n_p$	$t_{lp}$	$-D_p$	$\lambda_p$	$\xi_p$	$q_p$	$\varepsilon_p$
12	5–13	59,6	38,8	0,24	3,8	0,77	2,0
	4–10	62,3	62,6	0,22	4,6	0,81	2,3
	4–13	60,9	50,4	0,23	4,3	0,79	2,2
13	7–11	129,5	210,4	0,55	1,8	0,58	1,2
	4–8	129,2	97,6	0,39	2,5	0,67	1,6
	4–11	129,2	144,9	0,48	2,1	0,62	1,4
14	9–19	62,5	44,8	0,16	6,1	0,85	2,6
15	2–8	105,4	74,1	0,12	8,5	0,89	2,9
16	2–10	62,7	68,2	0,28	3,5	0,75	2,0
17	2,6,8	53,8	69,9	0,30	3,3	0,74	1,9
18	7–11	50,8	73,7	0,24	4,2	0,79	2,2
19	4–10	81,2	134,2	0,49	2,0	0,61	1,3
20	4–8	56,3	116,9	0,48	2,1	0,62	1,4
21	7–15	66,4	74,1	0,13	7,8	0,88	2,8
22	8–16	69,7	68,6	0,08	13,0	0,93	3,4

Табличные величины  $T_{lp} = t_{lp} + 273,16^\circ, D_p, q_p$  и  $T_l, D, q$  показывают, что условие (17) выполняется даже при минимальных значениях  $n_p$  для всех ЖК, кроме 7 и 8 с минимальными  $\tau_{1o} \approx \tau_1 \approx 4$  и приемлемыми  $\tau_{2o} \approx \tau_2 > 7$ . Это обосновывает выражения (17)–(23) при всех  $n$ . Точность аппроксимации зависимостей  $t_c(n_p)$  формулой (21) характеризуется ошибкой

$$E_p = \{(1/N)\sum_n [t_c(n_p) - F_p(n)]^2\}^{1/2}, \quad (26)$$

где  $N$  – число гомологов одной четности, по которым проводится суммирование. Высокие значения  $E_p$  характерны для ЖК 7 ( $E_o = 0,87^\circ, E_e = 2,20^\circ$ ) с температурами  $t_c(n = 1) = -25$  и  $t_c(n = 2) = 4$  °C переходов в монотропные нематические фазы и ЖК 8 ( $E_o = 0,49^\circ, E_e = 0,62^\circ$ ) с температурами  $t_c(n = 1) = -30$  и  $t_c(n = 2) = 10$  °C аналогичных переходов. Для остальных ЖК  $E_p < 0,4^\circ$ . В частности, для всех гомологов ряда 14 ( $n_o = 9–19$ ) с монотропной нематической фазой имеем

$E_o = 0,08^\circ$ . Аппроксимация зависимостей  $t_c(n_p)$  для исследованных ЖК формулой (2) дает более высокие величины  $t_p$  при близких или более низких значениях  $E_p$ . Так, для ЖК 7 (8) формуле (2) соответствуют значения  $E_o = 0,18^\circ$  и  $E_e = 1,32^\circ$  ( $E_o = 0,36^\circ$ ,  $E_e = 0,25^\circ$ ). Точность аппроксимации зависимости (22) формулой (23) характеризуется ошибкой

$$E = \{(1/N)\sum_n [F_s(n) - f_s(n)]^2\}^{1/2}. \quad (27)$$

Для ЖК 1–6, 12, 13 величина  $E \leq 0,04^\circ$ , тогда как для ЖК 7 (8) имеем  $E = 0,48^\circ$  ( $0,34^\circ$ ). Для ЖК 1–9, 12, 13 табличные коэффициенты  $t_i$ ,  $D$ ,  $\lambda$  в пределах их погрешностей согласуются с величинами, рассчитанными по формулам (24) и (25). Это подтверждает соответствие выражений (20) и (23). Для ряда ЖК зависимости  $t_c(n)$  и рассчитанные по формулам (3), (4) функции  $F(n)$ ,  $F_s(n)$  показаны на рис. 1. С повышением  $t_c(n)$  и приближением  $F_s(n)$  к  $t_i$  амплитуда альтернации  $|F(n) - F_s(n)|$  уменьшается.

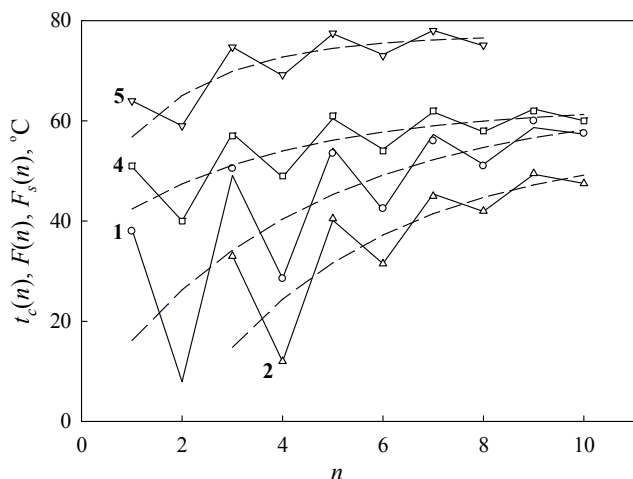


Рис. 1. Зависимости экспериментальных значений  $t_c$  (символы) и рассчитанных по формулам (3) и (4) функций  $F$  (сплошные линии) и  $F_s$  (штриховые линии) от номера гомолога  $n$  для соединений 1, 4 и 5

Fig. 1. Dependences of experimental values  $t_c$  (shown by symbols) and functions  $F$  (solid lines) and  $F_s$  (dashed lines) calculated by equations (3) and (4) on homologue number  $n$  for liquid crystals 1, 4 and 5

**Следствия табличных данных.** Отметим сначала следствия, присущие всем изученным ЖК. Для каждого ЖК 1–9, 12, 13 предельные значения  $t_{i0}$  и  $t_{ie}$  близки или совпадают, чего и следовало ожидать. Подтверждение формул (21), (23) с фиксированными значениями  $\lambda_p$ ,  $\lambda$  и  $q_p$ ,  $q$  показывает постоянство величин  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon$  (12) в пределах гомологического ряда, что отвечает возрастанию  $E_{gt}(n_p) \propto T_c(n_p)$  с ростом  $n_p$ . Это коррелирует с высокими

значениями  $\xi_p$ ,  $q_p$ ,  $\varepsilon_p$  для ЖК 14 с длинными цепями, а также для ЖК 21 и 22, в которых концы длинных цепей нагружены тяжелыми фенильными кольцами. Для всех ЖК, кроме 2 и 9, справедливы соотношения  $\lambda_o > \lambda_e$ ,  $\xi_o < \xi_e$ ,  $q_o < q_e$ ,  $\varepsilon_o < \varepsilon_e$ . Неравенство  $\lambda_o > \lambda_e$  отвечает более быстрому приближению  $t_c(n_o) > t_c(n_e)$  к предельной величине  $t_{i0} \approx t_{ie}$ . Значения  $\xi_p$ ,  $\xi$  лежат преимущественно в интервале  $2 \div 4$ , а значения  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon$  – в интервале  $1,5 \div 2,5$ . Это согласуется с результатами аппроксимации зависимостей  $S_k(k)$  [11, 12] формулой (8) [1, 13], а также с результатами [13] совместной интерпретации данных оптики по изменению  $\delta\gamma(\Delta T)$  (14) и данных ЯМР по зависимости  $S_0(\Delta T)$ .

Значения  $\xi_p$ ,  $q_p$ ,  $\varepsilon_p$  весьма чувствительны к химической структуре молекул. Переход от 1 к 2 со слабым удлинением второй цепи отражается в смене неравенств  $\lambda_o > \lambda_e$ ,  $\xi_o < \xi_e$ ,  $q_o < q_e$ ,  $\varepsilon_o < \varepsilon_e$  на обратные при незначительном изменении  $\xi$ ,  $q$ ,  $\varepsilon$ . Молекулы 3, 4 с одинаковым остовом и одинаковой полной длиной второй цепи характеризуются близкими величинами  $\xi_p$ ,  $q_p$ ,  $\varepsilon_p$  ( $\xi$ ,  $q$ ,  $\varepsilon$ ). Сравнение двухкольчатых молекул 3, 4 и 5 с близкой длиной второй концевой цепи показывает, что мостику фрагмента O(O)C отвечают более высокие значения  $\xi_p$ ,  $q_p$ ,  $\varepsilon_p$  ( $\xi$ ,  $q$ ,  $\varepsilon$ ), чем мостику N=CH. Причиной этого может быть полярное сопряжение акцепторной мостиковой группы O(O)C с донорной алкоксильной цепью в 3 и концевой O(O)C-группой в 4 [1]. Это вызывает рост анизотропии поляризуемости остовов молекул 3, 4 и их анизотропного дисперсионного взаимодействия с алкильными цепями, что способствует снижению конформационной подвижности последних. При переходе от 3, 4 к 6 замена жестких и сильно поляризуемых фенильных колец в молекулярном остове нежесткими, более объемными и слабо поляризуемыми циклогексановыми кольцами сопровождается резким снижением значений  $\xi_p$ ,  $q_p$ ,  $\varepsilon_p$  ( $\xi$ ,  $q$ ,  $\varepsilon$ ). Это отвечает снижению анизотропии поляризуемости молекул 6 и плотности их упаковки в нематической фазе с результирующим ростом конформационной подвижности цепей.

ЖК 7–9 с концевой полярной группой CN и насыщенными циклическими фрагментами в молекулярном остове характеризуются минимальными значениями  $\xi_p$ ,  $q_p$ ,  $\varepsilon_p$  ( $\xi$ ,  $q$ ,  $\varepsilon$ ) среди исследованных объектов. Это связано с наличием в нематической фазе димеров молекул 7–9 с антипараллельными перекрытыми цианофенильными фрагментами [1], что вызывает утолщение молекул. Причем для молекул 9 плоскость фрагмента C(O)O составляет

двугранный угол порядка  $65^\circ$  с плоскостью кольца  $\Phi_1$  [1]. Все это увеличивает свободный объем, приходящийся на цепи в нематической фазе с результирующим ростом их конформационной подвижности. При переходе от **9** к **10** изменение ориентации мостика  $S(O)O$  приводит к противоположному направлению дипольных моментов акцепторных групп  $O(O)C$  и  $CN$ , связанных с кольцом  $\Phi_1$ , и ослаблению димеризации молекул **10**. При этом плоскости группы  $O(O)C$  и кольца  $\Phi_1$  становятся копланарными [1], что дополнительно снижает средний поперечный размер молекул и повышает плотность их упаковки в нематике с соответствующим ростом величин  $\xi_o, q_o, \varepsilon_o$ . Остов молекул **11** с мостиком  $CH_2O$  допускает возможность их димеризации, как для молекул **9**, чему соответствуют близкие значения  $\xi_o, q_o, \varepsilon_o$  для этих молекул.

Для алкоксильной цепи ЖК **12** величины  $\xi_p, q_p, \varepsilon_p$  ( $\xi, q, \varepsilon$ ) несколько выше тех же для алкильных цепей ЖК **3, 4** с аналогичным остовом и близкой длиной второй цепи. Сравнение ЖК **5** и **13** показывает влияние мостиковых фрагментов  $N=CH$  и  $N(O)=CH$ , а также длины второй цепи на значения  $t_i$  и  $\xi_p, q_p, \varepsilon_p$  ( $\xi, q, \varepsilon$ ). Различие величин  $t_{ie}$  и  $\xi_e, q_e, \varepsilon_e$  для ЖК **5** и **15** коррелирует с известной неэквивалентностью влияния длин алкильной и алкоксильной цепей на плотность упаковки молекул азометинов [1]. Переход от молекулы **15** к молекулам **16, 17** с аналогичным остовом, но более объемной второй цепью той же длины с латеральным заместителем  $CH_3$ , сопровождается заметным снижением значений  $t_{ie}, \xi_e, q_e, \varepsilon_e$ . Это соответствует росту конформационной подвижности алкоксильных цепей при снижении плотности латеральной упаковки молекул в направлении нормально директору нематика. При переходе от **16** к **18** со сменой мостика  $CH=N$  на  $S(O)O$  наблюдается рост значений  $\xi_p, q_p, \varepsilon_p$  для алкоксильной цепи, как для алкильной цепи при переходе от **5** к **3**. В целом при одинаковой химической структуре остовов и второй цепи в молекулах исследованных ЖК значения  $\xi_p, q_p, \varepsilon_p$  для алкоксильных цепей несколько выше, чем для алкильных цепей. Это может быть связано с тем, что при полной *транс*-конформации алкоксильной (алкильной) цепи плоскость ее углеродного скелета копланарна (перпендикулярна) плоскости фенильного кольца, связанного с цепью [1]. В результате при удлинении алкильной цепи и выходе ее углеродного скелета из плоскости молекулярного остова происходит более сильное латеральное уширение молекулы (и снижение плот-

ности латеральной упаковки), чем при удлинении алкоксильной цепи. В этом отношении показательны одинаковые значения  $\xi_e, q_e, \varepsilon_e$  для ЖК **19, 20**. При переходе от **19** к **20** и латеральном замещении цепи  $C_4H_9$  следовало ожидать снижения  $\xi_e, q_e, \varepsilon_e$ , как при переходе от **15** к **16**. Однако уширение остова молекул **19** устойчивым шестичленным циклическим фрагментом за счет водородной связи  $O-H \cdots N-\Phi_1$  [1] снижает плотность латеральной упаковки молекул **19** так же, как латеральное замещение цепи  $C_4H_9$  для молекул **20**, что и приводит к близким значениям  $\xi_e, q_e, \varepsilon_e$  для этих ЖК.

Связь зависимостей  $t_c(n_p)$  для разных ЖК. Для пар  $i-j$  ЖК с индексами  $i, j$  и одинаковыми значениями  $q_p^{(i)} = q_p^{(j)}$  из (21) следует связь

$$t_i(n_p) = A_{ij}t_j(n_p) + B_{ij}, \quad (28)$$

между функциями  $t_i(n_p) = t_c^{(i)}(n_p), t_j(n_p) = t_c^{(j)}(n_p)$  для гомологов одной четности. Коэффициенты

$$A_{ij} = D_p^{(i)}/D_p^{(j)}, \quad B_{ij} = t_{lp}^{(i)} - A_{ij}t_{lp}^{(j)} \quad (29)$$

выражаются через табличные значения  $D_p, t_{lp}$  для ЖК  $i$  и  $j$ . Показанные на рис. 2 зависимости  $t_i(n_p)$  от  $t_j(n_p)$  для пар ЖК с близкими значениями  $q_p$  подтверждают связь (28). При этом коэффициенты (29), рассчитанные с табличными значениями  $D_p$  и  $t_{lp}$ , согласуются с экспериментальными в пределах их точности.

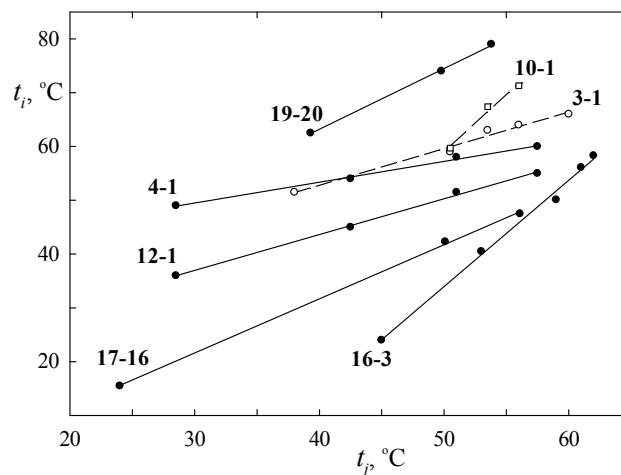


Рис. 2. Связь между зависимостями  $t_i(n_p)$  и  $t_j(n_p)$  для четных (темные символы) и нечетных (светлые символы) гомологов в указанных цифрами  $i-j$  парах ЖК. Сплошные и штриховые линии – интерполяции формулой (28) для четных и нечетных гомологов

Fig. 2. Relation between dependences  $t_i(n_p)$  and  $t_j(n_p)$  for even (black symbols) and odd homologues (white symbols) in  $i-j$  pairs of liquid crystals specified by numbers. The solid and dashed straight lines were obtained by the interpolation (28) for even and odd homologues

Особенности альтернации  $t_c(n)$ . С учетом (21) функция (5) принимает вид

$$F_a(n) = (-1)^n [t_{le} - t_{lo} + D_e \exp(-\lambda_e n) - D_o \exp(-\lambda_o n)] / 2 \quad (30)$$

и имеет две ветви  $F_a(n_p)$ , зеркально-симметричных относительно оси  $F_a(n) = 0$ . Используя формально непрерывную переменную  $x = n_o$ , имеем

$F_a(x) = [t_{lo} - t_{le} + D_o \exp(-\lambda_o x) - D_e \exp(-\lambda_e x)] / 2$ . (31)  
Точки экстремума  $x_{ext}$  и перегиба  $x_{inf}$  этой функции даются выражениями

$$\begin{aligned} x_{ext} &= (\lambda_o - \lambda_e)^{-1} \ln[\lambda_o D_o / (\lambda_e D_e)], \\ x_{inf} &= x_{ext} + (\lambda_o - \lambda_e)^{-1} \ln[\lambda_o / \lambda_e]. \end{aligned} \quad (32)$$

При  $\lambda_o > \lambda_e$  ( $\lambda_o < \lambda_e$ ) точка  $x_{ext}$  соответствует максимуму (минимуму) функции  $F_a(x = n_o)$ . С учетом равенства  $F_a(x = n_e) = -F_a(x = n_o)$  максимум функции  $F_a(x = n_o)$  отвечает минимуму функции  $F_a(x = n_e)$  и наоборот. Значения  $x_{ext}$  и  $x_{inf}$ , рассчитанные по формулам (31) и (32) с неокругленными величинами  $\lambda_p$  и  $D_p$ , приведены в табл. 3.

Таблица 3. Координаты экстремумов  $x_{ext}$  и перегибов  $x_{inf}$  функции (31) для указанных ЖК

Table 3. Coordinates of the extremums  $x_{ext}$  and inflections  $x_{inf}$  of the function (31) for the specified liquid crystals

ЖК	1	2	3	4	5
$x_{ext}$	-4,3	11,9	-13,1	-1,1	0,4
$x_{inf}$	-0,6	16,5	-10,0	2,2	2,2
ЖК	6	7	8	9	12
$x_{ext}$	2,1	2,3	2,9	7,5	-5,7
$x_{inf}$	3,9	3,8	4,5	9,2	-1,6

Значения  $x_{ext}$  неоднозначно связаны с химической структурой молекул. Для молекул с одинаковой (1, 2) или близкой структурой (3, 4, 12; 5, 13) значения  $x_{ext}$  существенно различаются. Исключение составляют молекулы 6–8 с циклогексановыми кольцами в остове и близкими значениями  $x_{ext}$  и  $x_{inf}$ . ЖК 1 и 12 с разными молекулами имеют близкие значения  $x_{ext}$  и  $x_{inf}$ , а для ЖК 13 величины  $x_{ext} = 7,1$  и  $x_{inf} = 9,2$  совпадают с теми же для ЖК 9 при большом различии их молекул.

Наличие экстремумов функций  $F_a(n_p)$  при  $x_{ext} < 1$  (1, 3–5, 12) и  $x_{ext} > 11$  (2) не искажает пилообразную альтернацию  $t_c(n)$  при значениях  $1 \leq n \leq 12$ . Для этих ЖК каждая из ветвей  $F_a(n_p)$  аппроксимируется функцией

$$f_a(n_p) = d_{lp} + d_p \exp(-\kappa_p n_p) \quad (33)$$

с коэффициентом корреляции  $R > 0,9999$ . Округленные коэффициенты этой зависимости и величины  $\sigma_p = 1/\kappa_p$  приведены в табл. 4. Зеркальная симметрия ветвей  $F_a(n_p)$  относительно оси  $F_a = 0$

проявляется в соотношениях  $d_{le} \approx -d_{lo}$ ,  $d_e \approx -d_o$  и  $\kappa_e \approx \kappa_o$ . Последнее из них наиболее точно выполняется для ЖК 4, 5 с величинами  $x_{ext}$  и  $x_{inf}$ , близкими к нижней границе интервала изменения  $n_p$ . Параметр  $d_p$  характеризует амплитуду альтернации  $F_a(n)$  и убывает в ряду ЖК 9–2–1–(4, 12)–5–3 при повышении  $t_c(n_p)$  и уменьшении разности  $t_i - F_s(n)$ . Из сравнения табл. 1 и 4 следует, что для ЖК 1, 3–5, 12 выполняются соотношения  $\lambda_p > \kappa_p$ ,  $\sigma_p > \xi_p$ . С ростом  $n_p$  амплитуда альтернации  $F_a(n)$  убывает медленнее, чем разность  $t_{lp} - t_c(n_p)$ . Исключение составляют ЖК 2 и 9, для которых значения  $x_{ext}$  отвечают минимуму функции  $F_a(x = n_o)$ , величины  $|d_p|$  и  $\kappa_p > \lambda_p$  максимальны, а  $\sigma_p < \xi_p$  минимальны.

Таблица 4. Округленные коэффициенты функций (33) и величины  $\sigma_p$  для указанных ЖК

Table 4. The rounded coefficients of the functions (33) and values  $\sigma_p$  for the specified liquid crystals

ЖК	$n_p$	$d_{lp}, ^\circ\text{C}$	$d_p, ^\circ\text{C}$	$\kappa_p$	$\sigma_p$
1	1–9	-7,5	34,3	0,14	7,0
	4–10	6,4	-33,7	0,15	6,5
2	3–9	0,5	60,0	0,41	2,5
	4–10	-0,5	-57,9	0,40	2,5
3	1–9	1,3	7,1	0,26	3,8
	2–10	-1,3	-7,1	0,27	3,8
4	1–9	-3,3	13,2	0,11	9,1
	2–10	1,8	-12,2	0,14	7,2
5	1–7	0,7	9,5	0,19	5,2
	2–8	-0,6	-9,7	0,29	3,5
9	3–7	2,0	81,2	0,95	1,0
	2–8	-2,0	-65,6	0,89	1,1
12	5–13	-1,6	13,1	0,17	6,0
	4–10	1,8	-13,0	0,16	6,4

На рисунке 3 показаны значения  $F_a(n_p)$  и зависимости  $f_a(n_p)$ . В области  $n_p \geq 8$  значения  $F_a(n_p)$  для гомологов одной четности у всех ЖК совпадают независимо от различия химической структуры молекул и величин  $t_{lp}$  (рис. 1). Для ЖК 3–5, 12 с близкой структурой молекул зависимости  $f_a(n_p)$  совпадают в области  $1 \leq n \leq 10$ . Для ЖК 1, 2 с одинаковыми молекулами зависимости  $f_a(n_p)$  расходятся с ними (между собой) при  $n_p < 8$  ( $n_p < 4$ ). Для ЖК 9 зависимости  $f_a(n_p)$  совпадают с теми же для ЖК 3–5, 12 в области  $n_p > 4$  и расходятся с ними при меньших значениях  $n_p$ .

Наличие  $x_{ext}$  внутри области  $1 \leq n \leq 10$  для ЖК 6–8 искажает характер альтернации  $t_c(n)$ , что видно на рис. 4.



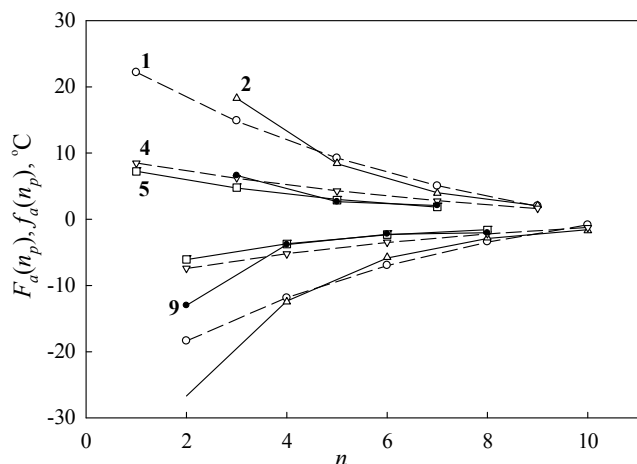


Рис. 3. Значения  $F_a(n_p)$  (символы) и функции  $f_a(n_p)$  (сплошные и штриховые линии), рассчитанные по формуле (31) для ЖК, указанных цифрами

Fig. 3. The values  $F_a(n_p)$  (symbols) and functions  $f_a(n_p)$  (solid and dashed lines) calculated by the equation (31) for liquid crystals specified by numbers

В области  $n_p > 4$  у этих объектов значения  $F_a(n_p)$  для гомологов одной четности близки между собой, как и для ЖК 3–5, 9, 12. Для ЖК 6–8, как и других исследованных объектов, тонкие особенности химической структуры молекул проявляются в альтернации  $t_c(n)$  при  $n < 4$ .

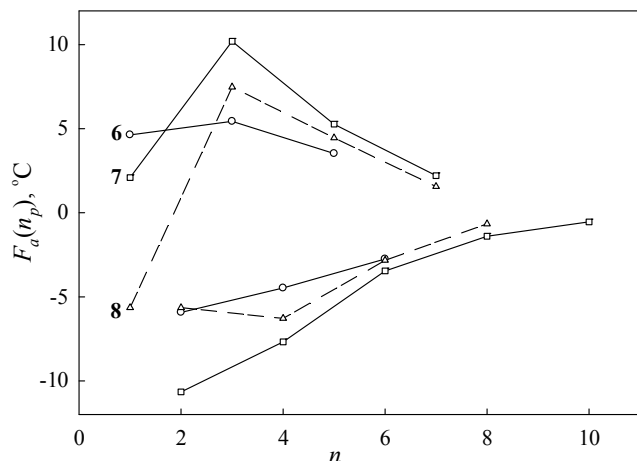


Рис. 4. Значения  $F_a(n_p)$  (символы и линии) для ЖК, указанных цифрами

Fig. 4. The values  $F_a(n_p)$  (symbols and lines) for liquid crystals specified by numbers

**Немонотонные зависимости  $t_c(n_p)$ .** Опуская индекс  $p$  в формуле (2) и полагая  $1/n = \exp[-n\lambda(n)]$ , где  $\lambda(n) = \ln(n^{1/n})$ , имеем тождественное представление

$$F_2(n) = A + B \exp[-n\lambda(n)] + C \exp[-2n\lambda(n)]. \quad (34)$$

Функция  $\lambda(x)$  с непрерывной переменной имеет максимум  $\lambda(e) \approx 0,3679$  и слабо меняется от  $\lambda(2) = \lambda(4) \approx 0,3466$  и  $\lambda(3) \approx 0,3662$  до  $\lambda(10) \approx 0,2303$  по сравнению с изменением  $x$ . Функция (2) монотонно возрастает (убывает) при  $B < 0, C < 0$  ( $B > 0, C > 0$ ) и имеет максимум (минимум) при  $B > 0, C < 0$  ( $B < 0, C > 0$ ). Поэтому монотонные и немонотонные зависимости  $t_c(n_p)$  с одним экстремумом можно аппроксимировать функцией

$$F_p(n) = t_{ip} + D_{p1} \exp(-\lambda_{p1}n) + D_{p2} \exp(-\lambda_{p2}n) \quad (35)$$

с  $\lambda_{p(1,2)} > 0$  и коэффициентами  $D_{p1}, D_{p2}$  нужного знака. Функция (35) с пятью варьируемыми параметрами аппроксимирует немонотонные зависимости  $t_c(n_p)$  более точно, чем функция (2) с тремя параметрами. При  $\lambda_{p2} = 2\lambda_{p1}$  функция (35) отвечает формуле (16), а при малом слагаемом  $\propto D_{p2}$  она сводится к (21). С функцией (35) легко получить рекуррентное соотношение для  $t_c(n_p)$ . С учетом (35) представление (3) решает задачу определения функции  $F(n)$  и отвечающего ей рекуррентного соотношения для  $t_c(n)$ . Однако при наличии зависимостей  $t_c(n_p)$  соотношения (3)–(5), (35) устраняют необходимость использования вспомогательных рекуррентных соотношений и решения разностных уравнений для определения аппроксимирующих функций  $f(n_p)$  и  $f(n)$ .

## Выводы

Результаты статьи основаны на синтезе представлений из различных областей физики ЖК (термодинамики – зависимость  $t_c(n)$ , оптики – изменение  $\delta\gamma(n)$  и ЯМР – поведение  $S_k(k)$ ) в рамках молекулярно-статистического подхода на основе простой модели конформационной подвижности цепей, учитывающей реальные ограничения на корреляции конформационных состояний метиленовых фрагментов цепей при достаточно плотной упаковке молекул в нематике. Следствием такого подхода является связь зависимостей  $S_k(k)$  (9) и  $t_c(n)$  (20), определяемых введенным здесь параметром  $\xi = -1/\ln q$ , и связь  $\xi$  со структурной ( $q$ ) и энергетической ( $\varepsilon$ ) характеристиками локальной конформационной подвижности цепей. Вывод и подтверждение зависимостей (16), (18), (21), (23) на большом массиве ЖК различных химических классов позволили выяснить зависимость величин  $\xi_p, q_p, \varepsilon_p$  ( $\xi, q, \varepsilon$ ) от химической структуры молекул. Следствием (21) является установленная и подтвержденная связь (28) монотонно возрастающих зависимостей  $t_c(n_p)$  для разных гомологических

рядов. Для большого числа ЖК реализован новый подход к анализу альтернации  $F_a(n)$ .

Зависимости (16), (18), (21) объясняют рекуррентные соотношения (6) для гомологических рядов с монотонным изменением  $t_c(n_p)$ . Аппроксимирующая функция (35) для немонотонных зависимостей  $t_c(n_p)$  вместе с формулами (3)–(5) дает аппроксимирующую функцию  $F(n)$  без использования рекуррентных соотношений (7) и решения разностных уравнений [7, 8].

Данная работа выполнена в рамках проекта 0356-2015-0411 Комплексной программы Сибирского отделения РАН № П.2П.

#### Список литературы / References

1. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск : Изд. СО РАН, 2004. 470 с. [Aver'yanov E.M. Steric effects of substituents and mesomorphism. Novosibirsk : Publ. House of the Siberian Branch of the RAS., 2004, 470 p. (in Russ.). DOI: 10.13140/RG.2.1.5146.6726].
2. Аверьянов Е. М. Изменение температуры фазового перехода нематический жидкий кристалл – изотропная жидкость в гомологических рядах // *Журн. физ. хим.* 1985. Т. 59, № 9. С. 2145–2148. [Aver'yanov E.M. Change in the temperature of the nematic liquid crystal – isotropic liquid phase transition in the homologous series. *Zh. Fiz. Khim.*, 1985, **59** (9), 2145–2148].
3. Аверьянов Е. М. Изменение температуры фазового перехода нематик – изотропная жидкость в гомологических рядах каламитных жидких кристаллов // *Журн. физ. хим.* 2003. Т. 77, № 8. С. 1383–1392. [Aver'yanov E.M. Change in the temperature of the nematic – isotropic liquid phase transition in the homologous series of calamite liquid crystals. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2003, **77** (8), 1237–1246].
4. Аверьянов Е. М. Изменение температуры фазового перехода нематик – изотропная жидкость в гомологических рядах соединений с двойными терминальными или латеральными гибкими цепями // *Журн. физ. хим.* 2004. Т. 78, № 12. С. 2126–2131. [Aver'yanov E.M. Variations in the temperature of the nematic – isotropic liquid phase transition in homologous series of compounds with double terminal or lateral flexible chains. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2004, **78** (12), 1880–1885].
5. Aver'yanov E.M. The use of Chebyshev polynomials orthogonal on a finite arbitrary system of points for interpolating changes in nematic – isotropic liquid phase transition temperatures in homologous series. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, **80**, *Suppl.* 1, S122–S127. DOI: 10.1134/S0026034406130218.
6. Зенкевич И. Г. Рекуррентные соотношения для аппроксимации физико-химических констант гомологов // *Журн. физ. хим.* 2008. Т. 82, № 5. С. 807–816. [Zenkevich I.G. Recurrent relations for the approximation of the physicochemical constants of homologues. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008, **82** (5), 695–703. DOI: 10.1134/S0036024408050014].
7. Мариничев А. Н., Соколова Е. П. Авторегрессионные закономерности изменения температур нематико-изотропного перехода в гомологических рядах мезогенных соединений // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2007. Т. 7, № 1. С. 84–91. [Marinichev A.N., Sokolova E.P. Autoregressive regularities of nematic-isotropic transition temperatures within homologous series of mesogenic compounds. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2007, **7** (1), 84–91].
8. Соколова Е. П., Мариничев А. Н. Описание четно-нечетного альтернирования температур просветления в гомологических рядах мезогенов разностными уравнениями второго порядка // *Журн. общ. хим.* 2009. Т. 79, № 1. С. 18–25. [Sokolova E.P., Marinichev A.N. Description of the even-odd alternation of the clearing temperatures over homologous series of mesogens by second-order differential equations. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, **79** (1), 16–23. DOI: 10.1134/S1070363209010034].
9. Deloche B., Charvolin J., Liebert L., Strzelecki L. Deuteron magnetic resonance study of molecular order in TBBA. *J. de Phys. Colloq.*, 1975, **36** (C1), C1-21–C1-26. DOI: 10.1051/jphyscol:1975103.
10. Deloche B., Charvolin J. Deuteron magnetic resonance comparison of mesogen molecules with octyl and octyloxy end-chains. *J. de Phys.*, 1976, **37** (12), 1497–1504. DOI: 10.1051/jphys0197600370120149700.
11. Boden N., Clark L.D., Bushby R.J., Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P. A deuterium N.M.R. study of chain ordering in the liquid crystals 4,4'-di-n-heptyloxyazoxybenzene and 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl. *Mol. Phys.*, 1981, **42** (3), 565–594. DOI: 10.1080/00268978100100471.
12. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P. The deuterium and proton- $\{$ deuterium $\}$  N.M.R. spectra of the partially deuteriated nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl. *Mol. Phys.*, 1981, **44** (3), 565–580. DOI: 10.1080/00268978100102651.
13. 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].
14. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М. : Мир, 1980, 344 с. [Chandrasekhar S. Liquid crystals. 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge Univ. Press, 1992, 460 p.].
15. De Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford : Clarendon Press, 1993, 597 p.
16. Demus D., Demus H., Zashcke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974, **I**, 360 s.; 1984, **II**, 468 s.

Поступила в редакцию 12.12.2017 г.  
Received 12 December 2017