Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 3, с. 179 – 184 © 2014 г. 10 февраля

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

Е. М. Аверьянов[1)]

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

Поступила в редакцию 9 января 2014 г.

Для гомологов ряда алкил-р-(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 ($j = \|$) 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 ($\mathrm{Sp}L = 1$). В видимой области прозрачности $\varepsilon_j = n_j^2$, 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-р-(4-алкоксибензилиденамино-)циннаматов (nO.mC)

$$\mathrm{H_{2n+1}C_nO{-}\langle Ph\rangle_1{-}CH{=}N{-}\langle Ph\rangle_2{-}CH{=}CH{-}COO{-}} \\ \mathrm{{-}C_mH_{2m+1}},$$

где $\langle\mathrm{Ph}\rangle_{1,2}$ – 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 $\triangle\gamma = \gamma_l - \gamma_t$. Для фаз A и B с $\triangle\varepsilon = (\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp) \propto \triangle\gamma S > 0$ определение компонент $L_\perp$, $L_\parallel = 1 - 2L_\perp$ сводится к следующему [5]. Используются параметры $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_\parallel + 2\varepsilon_\perp)/3$, $Q = \triangle\varepsilon/(\bar{\varepsilon} - 1)$ и величины

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon}-1)}{3(3+Q)(\bar{\varepsilon}+2)}, \; b = \frac{3(\bar{\varepsilon}-1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon}+2)} - r_0, \\ b_1 = \frac{2r_0Q^2}{(3-Q)(3+2Q)}, \; b_2 = b_1[(6+Q)/Q]^2, \tag{1}$$

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

$$L_\perp = L_{\perp k} - \frac{\bar{\varepsilon}+2}{12(\bar{\varepsilon}-1)} \times \\ \times \left\{(b_1b_2)^{1/2} - b - [(b_1-b)(b_2-b)]^{1/2}\right\}, \tag{2}$$

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

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \ldots + a_q(T)\lambda^q. \tag{3}$$

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 $\triangle\varepsilon(\lambda_i, T)$ 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

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

Эти зависимости приведены на рис. 1 при значении

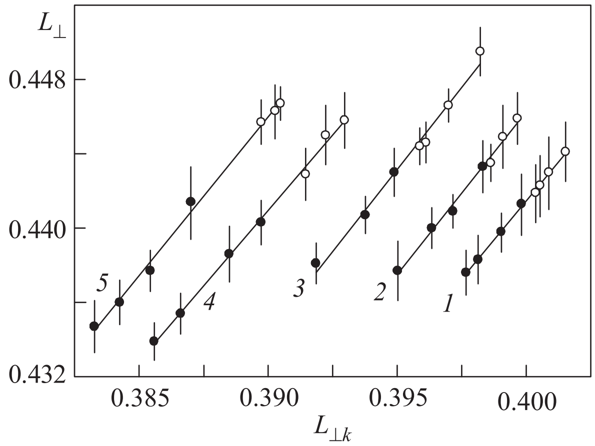

Рис. 1. Зависимости (4) в фазах A (закрытые кружки) и B (открытые кружки) гомологов 2O.2C (*1*), 3O.2C (*2*), 4O.3C (*3*), 8O.3C (*4*) и 8O.5C (*5*) при $\lambda = 0.5893$ мкм. Графики с номерами $N = 2-5$ смещены вверх на $0.004(N-1)$ единиц

$\lambda = \lambda_2$, 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

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

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

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

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

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

Подстановка сюда $\triangle f = Q(\bar{\varepsilon}-1)(1-\alpha)/3$ и учет неравенства $Q \ll 3$ показывают, что зависимость σ от $\triangle T = T - T_{AB}$ является слабой. Так, для ЖК 8O.5C при $\triangle T = 35.6$ K и -29.9 K имеем $\sigma = 0.270$ и 0.285. Для гомологов nO.mC изменение $\sigma(\triangle T) = \sigma_0 + \sigma_1 \triangle T$ 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 изменении $L_\perp(x)$ 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 конформационной разупорядоченности цепей усиление перехода A–B первого рода сопровождается ростом $\delta L_\perp$.

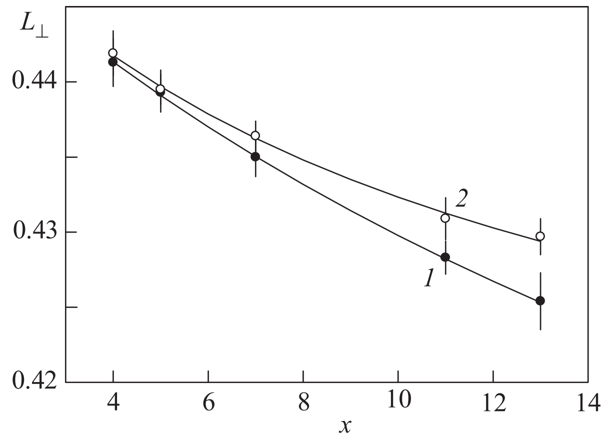

Рис. 2. Зависимости $L_\perp(x)$ при $T = T_{AB}$ в фазах A (*1*) и B (*2*) гомологов nO.mC. Сплошные линии – аппроксимации функцией (8)

Снижение $L_\perp(x)$ и $Q(x)$ с ростом x в обеих фазах гомологов nO.mC обусловлено снижением отношения $\triangle\gamma/\bar{\gamma}$ 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 $\triangle\gamma/\bar{\gamma}$ 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]

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

которая описывает изменение величины $\triangle\gamma/\bar{\gamma}$ 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 $x \to \infty$ 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 концевой 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

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

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

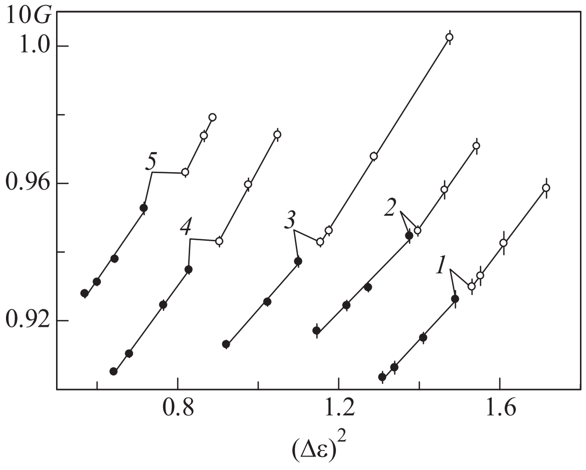

Рис. 3. Зависимости (10) в фазах A (закрытые кружки) и B (открытые кружки) гомологов 2O.2C (*1*), 3O.2C (*2*), 4O.3C (*3*), 8O.3C (*4*) и 8O.5C (*5*) при $\lambda = 0.5893$ мкм. Графики с номерами $N = 2{-}5$ смещены вверх на $0.03(N{-}1)$ единиц

учетом $\triangle\varepsilon \propto S$ отсюда следут 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 $G_2^{(A)}$, 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 молекулярного 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 внутрислоевой 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 (MBBA) [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 $\mathbf{l}$ молекулы, в результате межмолекулярных взаимодействий и изменения конформации молекулярного остова. Уплотнение молекул в слоях сопровождается уменьшением угла φ_N между фрагментом CH=N и фенильным кольцом $\langle\mathrm{Ph}\rangle_2$ 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 $\gamma_l(S)$, $\triangle\gamma(S)$ 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 MBBA для переходов $\pi{-}\pi^*$ и $n{-}\pi^*$ [17]. На рис. 4 приведены темпера-

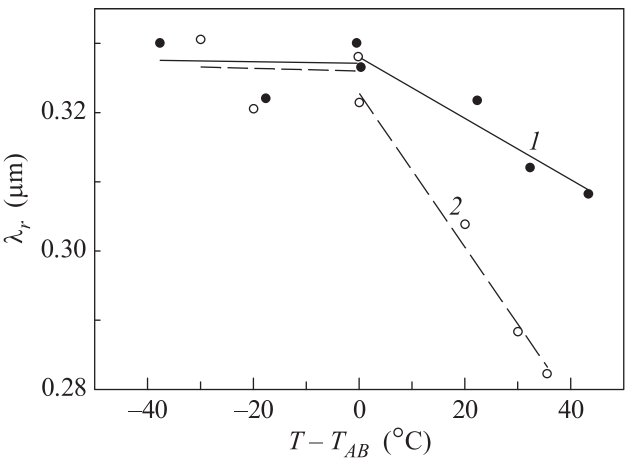

Рис. 4. Температурные зависимости величин λ_r для функций $G_\parallel(\lambda)$ вида (12) в фазах A и B гомологов 3O.2C (*1*) и 8O.5C (*2*). Сплошные и штриховые линии – интерполяции

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 внутрислоевой 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]. Уплощение 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 $\mathbf{l}$.

Снижение угла φ_N при переходе A–B для гомологов nO.mC сопровождается усилением электронного сопряжения фрагментов остова, ростом величин γ_l, $\triangle\gamma$, $\bar{\gamma}$ 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 $\triangle F_Q = (\triangle Q_2)^2/2\chi_Q$ плотности свободной энергии ЖК [18] для MBBA и алкилцианобифенилов имеем, соответственно, $\chi_Q = 0.80$ и $\simeq 0.07$ см^3/Дж [20]. Введение в кольцо $\langle \mathrm{Ph}\rangle_2$ 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 внутрислоевой 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, *Hanbook of Liquid Crystals*, ed. by D Demus, J. D. Goodby, J. W. Gray et al., Weinheim, Wilei-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. K.-C. Lim and J. T. Ho, Phys. Rev. Lett. **43**, 1167 (1979).