

УДК 532.783

Е. М. Аверьянов

**ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ
ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ – НЕМАТИК – СМЕКТИК А – КРИСТАЛЛ В
В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ 4O.8**

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

Определены температурные зависимости параметров молекулярной поляризуемости (продольной и поперечной компонент, среднего значения и анизотропии) в нематической, смектической А и кристаллической В фазах жидкого кристалла 4-бутилоксибензилиден-4'-октиланилина. Для нематической фазы установлены предсказанные ранее нелинейные зависимости параметров поляризуемости от параметра ориентационного порядка молекул. Обнаружено влияние конденсации одномерной волны плотности при переходе нематик – смектик А и квазидвумерной кристаллизации слабо связанных слоев при переходе смектик А – кристалл В на изменение параметров поляризуемости. Установлена связь изменений поляризуемости в каждой фазе с изменением конформации ароматических остовов молекул и межмолекулярными взаимодействиями.

Ключевые слова: поляризуемость мезогенных молекул, фазовые переходы в жидких кристаллах, конформация молекул, межмолекулярные взаимодействия.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.6

Е. М. Aver'yanov

**CHANGE OF POLARIZABILITY OF MOLECULES AT THE ISOTROPIC LIQUID – NEMATIC –
SMECTIC A – CRYSTAL B PHASE TRANSITIONS OF THE LIQUID CRYSTAL 4O.8**

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

The temperature dependences of molecular polarizability parameters (longitudinal and transverse components, mean value and anisotropy) were determined in nematic, smectic A and crystalline B phases of 4-butyloxybenzylidene-4'-octylaniline (4O.8) liquid crystal. For the nematic phase, the earlier predicted nonlinear dependences of polarizability parameters on the orientational order parameter were revealed. The influence of the one-dimensional density-wave condensation at the nematic – smectic A phase transition and the quasi-two-dimensional crystallization of weakly-connected smectic layers at the smectic A – crystal B phase transition on polarizability parameters was discovered. It was established that the changes of polarizability parameters within each phase of the studied liquid crystal are connected either with the change in the conformation of the aromatic molecular cores or with intermolecular interactions.

Key words: polarizability of mesogenic molecules, phase transitions in liquid crystals, molecular conformation, intermolecular interactions.

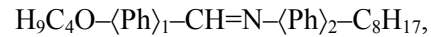
Введение

Понимание молекулярной природы жидких кристаллов (ЖК) предполагает сведения об изменении свойств молекул в процессе их структурной организации. При наличии изотропной фазы (*I*) в качестве объектов исследования актуальны одноосные ЖК с дальним ориентационным порядком стержнеобразных молекул: нематики (*N*) с жидкостным позиционным беспорядком молекул, смектики-*A* (*SmA*) с одномерным позиционным порядком молекулярных слоев при жидкостном внутрислоевом беспорядке молекул и кристаллические смектики-*B* (*B_{cr}*) с дальним внутри- и межслоевым позиционным порядком молекул [1]. Синтетическую характеристику молекулярных свойств представляет тензор поляризуемости γ [2], который зависит от электронной структуры и конформации молекулярных фрагментов, определяет межмолекулярные взаимодействия и устойчивость ЖК-фаз, отклик ЖК на внешние воздействия, химическую и биологическую активность молекул. Это определяет интерес к изменению параметров $\Gamma(\gamma)$ поляризуемости (продольной γ_{\parallel} и поперечной γ_{\perp} компонент, среднего значения $\gamma_m = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$ и анизотропии $\gamma_a = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$) с поэтапным изменением структуры ЖК при переходах *I-N-SmA-B_{cr}*.

Однако объективные сведения об изменении параметров $\Gamma(\gamma)$ при переходе *I-N* ограничены [2, 3], а для переходов *N-SmA-B_{cr}* они отсутствуют. Причина в том, что для одноосных ЖК компоненты $\epsilon_j = 1 + 4\pi N f_j \gamma_j$ диэлектрической проницаемости для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси \mathbf{n} , связаны с числом N молекул в единице объема средними по ансамблю компонентами γ_j тензора γ , компонентами $f_j = 1 + L_j(\epsilon_j - 1)$ тензора \mathbf{f} локального поля и компонентами L_j тензора Лорентца \mathbf{L} . В области прозрачности $\epsilon_j = n_j^2$, n_j – показатели преломления ЖК. Лишь недавно для одноосных сред был развит высокоточный метод [4] определения компонент L_j из экспериментальных зависимостей $n_j(\lambda)$ от длины световой волны λ и появилась возможность получать объективную информацию о параметрах $\Gamma(\gamma)$ без априорных предположений о свойствах тензоров γ , \mathbf{L} , \mathbf{f} .

В данной работе указанный метод используется для исследования изменения компонент L_j и

параметров $\Gamma(\gamma)$ при переходах *I-N-SmA-B_{cr}* в 4-бутилоксибензильден-4'-октил-анилине (4O.8)



где $\langle \text{Ph} \rangle_{1,2}$ – фенильные кольца с температурами $T_{NI} = 351,66$ К, $T_{NA} = 336,86$ К и $T_{AB} = 321,96$ К переходов *N-I*, *N-SmA* и *SmA-B_{cr}* [5]. В этом широко известном ЖК со слабым переходом *N-SmA* первого рода [5] в фазе *B_{cr}* межслоевая корреляция распространяется только на соседние слои [6, 7], а сильный переход *SmA-B_{cr}* первого рода представляет квазидвумерную кристаллизацию слабо связанных смектических слоев [8, 9] с сильными флуктуациями внутрислоевого межмолекулярного расстояния [10, 11].

Результаты и их обсуждение

Определение величин $L_j(T)$ и $S(T)$. Для одноосных ЖК с $\epsilon_a = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) > 0$ при определении компонент L_{\perp} , $L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$ [4] используются параметры $\epsilon_m = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$, $Q = \epsilon_a/(\epsilon_m - 1)$,

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

$$b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6 + Q)/Q]^2, \quad (1)$$

которые зависят от температуры T и λ . Искомое значение $L_{\perp}(T)$ дается выражением [4]

$$L_{\perp} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)] - (\epsilon_m + 2) \times \{(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}\} / [12(\epsilon_m - 1)]. \quad (2)$$

Функция $b(\lambda, T)$ зависит от неизвестной функции $\gamma_m(\lambda, T)$. При известных значениях $n_j(\lambda_k, T)$ ($k = 1 - p$) в видимой области функция $b(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

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

Величина $L_{\perp}(T)$ не зависит от λ . Температуре T отвечают $s + 2$ неизвестных $\{L_{\perp}^{(s)}, a_0 - a_s\}$. Они находятся из системы $s + 2 = p$ уравнений типа (2), каждое из которых соответствует одному из значений λ_k . Для массива точек T_r в ЖК 4O.8 значения $n_j(\lambda_k, T_r)$ при $\lambda_1 = 0,5145$ мкм и $\lambda_2 = 0,6328$ мкм приведены в работе [5]. Решение системы двух уравнений (2) при значениях $\lambda_{1,2}$ в каждой точке T_r дает неизвестные величины $L_{\perp}(T_r) = L_{\perp}^{(0)}(T_r)$ и $b(T_r) = a_0(T_r)$. Зависимость L_{\perp} от $\Delta T = T_{NI} - T$ показана на рис. 1.

В одноосном ЖК ориентационная упорядоченность продольных осей l одноосных молекул относительно n характеризуется усредненными по молекулярному ансамблю четными полиномами Лежандра $\langle P_n(\cos\theta) \rangle$ [5], θ – угол между осями l и n . Параметром ориентационного порядка молекул служит величина $S = \langle P_2 \rangle$ [1]. Зависимость $S(\Delta T)$ получена с использованием значений $n_j(\Delta T, \lambda_2)$ [5] и связи $\varepsilon_a(\Delta T, \lambda_2) = \alpha(\lambda_2)S(\Delta T)$. Для определения α зависимость $\varepsilon_a(\Delta T, \lambda_2)$ в нематической фазе аппроксимировалась формулой $\varepsilon_a = \varepsilon_{a0}(1 - T/T_1)^{\beta_1}$ с подгоночными параметрами $\varepsilon_{a0} = 0,9628$, $\beta_1 = 0,1694$ и $T_1 - T_N = 0,38$ К. Коэффициент $\alpha = 0,8128$ получен при $\Delta T^* = 3,2$ К из рассчитанного по аппроксимационной формуле значения $\varepsilon_a(\Delta T^*) = 0,4426$ и величины $S(\Delta T^*) = 0,5445$ по данным комбинационного рассеяния света [5]. Зависимость $S(\Delta T)$ приведена на рис. 1.

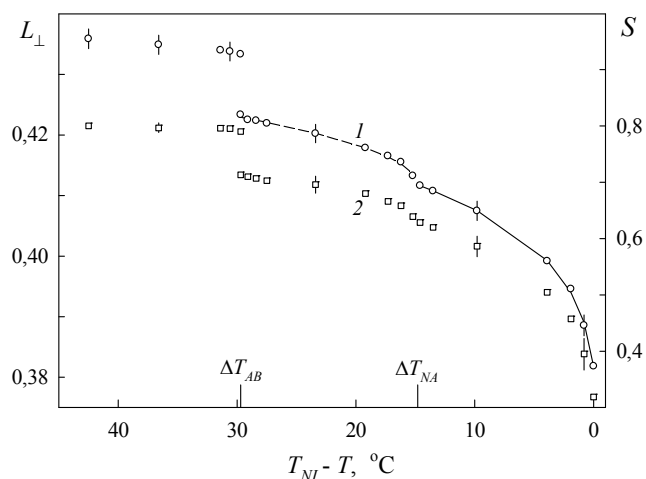


Рис. 1. Температурные зависимости параметра порядка S (1) и компоненты L_{\perp} (2) в ЖК 4O.8. Сплошная и штриховая линии – зависимости (4) и (5) с приведенными в тексте параметрами

Fig. 1. Temperature dependences of the order parameter S (1) and the component L_{\perp} (2) in LC 4O.8. The solid and dashed lines are dependences (4) and (5) with the parameters given in the text

В нематической фазе зависимость $S_N(T)$ хорошо аппроксимируется функцией

$$S_N(T) = S_0(1 - T/T_1)^{\beta_1} \quad (4)$$

с $S_0 = \varepsilon_{a0}/\alpha$. В фазе SmA рост $S_A(\Delta T)$ относительно значений $S_N(\Delta T)$, экстраполированных по формуле

(4) из нематической фазы, обусловлен влиянием смектической волны плотности $\psi = |\psi|\exp(i\tau)$ на внутрислойную ориентационный порядок молекул. В рамках теории перехода $N-SmA$ [1] имеем $S_A = S_N + \zeta\chi|\psi|^2$, где ζ – константа связи параметров порядка S_A и $|\psi|$ в свободной энергии смектика. Продольная восприимчивость χ нематической фазы дается выражением $\chi = -d\ln S_N/d(aT)$ [12], где $a = \text{const}$. Для области смектических фаз 4O.8 с учетом неравенства $(T_1 - T_{NA}) \gg (T_1 - T_N)$ из (4) получаем $\chi = \beta_1/[a(T_1 - T)]$ и следующую связь

$$S_A = S_N + C|\psi|^2/(T_1 - T), \quad (5)$$

где $C = \zeta\beta_1/a$. Аппроксимация зависимости $y(T) = C^{1/2}|\psi|$ функцией $y(T) = y_0(1 - T/T_2)^{\beta_2}$ дает параметры $y_0 = 1,876$, $\beta_2 = 0,192$, $T_2 = T_{NA}$, с которыми формула (5) хорошо описывает изменение $S_A(\Delta T)$ в фазе SmA на рис. 1. Переход $SmA-B_{cr}$ в 4O.8 сопровождается скачком $\Delta S = 0,107$ за счет связи параметров ориентационного (S) и позиционного (ϕ) кристаллического порядков молекул.

Зависимости $\gamma_m(S)$ и $\gamma_m(T)$. Изменение параметров порядка S , $|\psi|$, ϕ и анизотропии локального координационного окружения молекул при изменении температуры в пределах отдельных фаз и при фазовых переходах сопровождается изменением анизотропных стерических и электромагнитных межмолекулярных взаимодействий ближнего и дальнего порядков. Это приводит к изменению параметров $\Gamma(\gamma)$.

Влияние стерических эффектов плотной упаковки молекул в ЖК на $\Gamma(\gamma)$ связано с высокой чувствительностью электронной структуры ароматического остова молекул 4O.8 к углу ϕ между плоскостями группы CH=N и фенильного кольца $\langle \text{Ph} \rangle_2$ [2, 13]. Для отдельной молекулы величина ϕ определяет степень электронного сопряжения этих фрагментов и силы осцилляторов $F_{\pi\pi}(\phi) \propto \cos^2\phi$, $F_{n\pi}(\phi) \propto \sin^2\phi$ [2] электронных переходов $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$, поляризованных вдоль связи $\text{N}-(\text{Ph})_2$, с максимумами полос поглощения $\lambda_{\pi\pi} = 0,325$ мкм и $\lambda_{n\pi} = 0,285$ мкм [14]. В ЖК параметр конформационного состояния молекулярного ансамбля $Q_2 = \langle \cos^2\phi \rangle$ определяет средние значения $F_{\pi\pi} = \langle F_{\pi\pi}(\phi) \rangle \propto Q_2$, $F_{n\pi} = \langle F_{n\pi}(\phi) \rangle \propto (1 - Q_2)$ и параметры $\Gamma(\gamma)$. Уплотнение молекул в нематической и смектической-А фазах с ростом анизотропии их координационного окружения и

параметров порядка S , $|\psi|$ ведет к росту величины Q_2 относительно значения Q_{2i} в изотропной фазе согласно зависимости [15]

$$Q_2 = Q_{2i} + \eta S^2 + \mu |\psi|^2 \quad (6)$$

с коэффициентами $\eta, \mu > 0$. Для фазы B_{cr} слагаемое $\mu |\psi|^2$ в (6) следует заменить слагаемым $\nu \phi^2$ с $\nu > 0$. Зависимость $Q_2(S, |\psi|, \phi)$ отражает уплощение ароматических остовов молекул при переходах $I-N-SmA-B_{cr}$ [15, 16] и вносит вклад в изменение параметров $\Gamma(\gamma)$.

К нестерическим механизмам изменения $\Gamma(\gamma)$ относятся индукционные диполь-дипольные взаимодействия молекул [17], смешивание молекулярных возбуждений [18] за счет резонансных диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий (эффектов локального поля) и другие электродинамические межмолекулярные взаимодействия, влияющие на силы осцилляторов $F^{(q)}$ и длины волн λ_q молекулярных переходов из основного в q -ые возбужденные состояния.

В нематической фазе зависимость величин $\Gamma(\gamma)$ от S дается выражением [3]

$$\Gamma(\lambda, S) = \Gamma_0(\lambda) + \sum_{k \geq 2} \Gamma_k(\lambda) S^k. \quad (7)$$

Отсутствие линейного по S слагаемого связано с симметрией параметра порядка нематической фазы $S = S(n_i n_k - \delta_{ik}/3)$ [1] и отсутствием инварианта $SpS = 0$ ($n_{i,k}$ – компоненты директора \mathbf{n}). Коэффициенты зависимости $\gamma_m(S)$ имеют вид [3]

$$\Gamma_0(\gamma_m) = (D/3) \sum_q \Phi_q(\lambda) [F_{00}^{(q)} + F_{02}^{(q)} Q_{2i}], \quad (8)$$

$$\Gamma_2(\gamma_m) = (D\eta/3) \sum_q \Phi_q(\lambda) F_{02}^{(q)}, \quad (9)$$

$$\Gamma_4(\gamma_m) = (D/3) \sum_q \Phi_q(\lambda) [F_{20}^{(q)} + F_{22}^{(q)} K_2 Q_{2i}], \quad (10)$$

$$\Gamma_6(\gamma_m) = (D\eta K_2/3) \sum_q \Phi_q(\lambda) F_{22}^{(q)}. \quad (11)$$

Здесь $D = \text{const}$, $\Phi_q(\lambda) = \lambda^2 \lambda_q^2 / (\lambda^2 - \lambda_q^2)$. Коэффициенты $F_{rk}^{(q)}$ характеризуют влияние конформации молекулы и межмолекулярных взаимодействий на силу осциллятора $F^{(q)}$ молекулярного перехода в q -ое возбужденное состояние. Коэффициент $K_2 = \langle P_2(\cos\theta) \cos^2\phi \rangle / (S Q_2)$ характеризует корреляцию между ориентационной и конформационной степенями свободы молекул и для молекул типа 4O.8 он близок к единице [19]. Ниже все параметры $\Gamma(\gamma)$ и коэффициенты ряда (7) даны для

$\lambda = 0,6328$ мкм и имеют размерность \AA^3 . Значение γ_m дается выражением

$$\gamma_m = \frac{3M(\epsilon_m - 1)}{4\pi N_A \rho (\epsilon_m + 2)(b + r_0)}. \quad (12)$$

Здесь M – молекулярный вес, N_A – число Авогадро, ρ – плотность ЖК 4O.8 [20]. В ЖК-фазах параметр $b(T)$ определяется взаимосогласованно с компонентой $L_{\perp}(T)$. Для получения поляризуемости молекул γ_i в изотропной фазе в формуле (12) следует положить $b = 0$, $r_0 = 1$, заменить ϵ_m на $\epsilon_i = n_i^2$ (n_i – показатель преломления изотропной фазы) и ρ на плотность ρ_i изотропной фазы. Зависимости $\gamma_{m,i}(\Delta T)$ показаны на рис. 2.

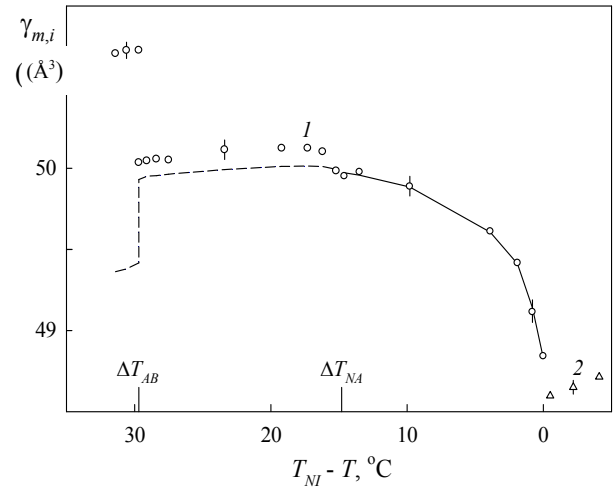


Рис. 2. Температурные зависимости величин γ_m (1) и γ_i (2) в ЖК 4O.8 при $\lambda = 0,6328$ мкм. Сплошная линия – зависимость (7) с табличными коэффициентами $\Gamma_{0,k}(\gamma_m)$. Штриховая линия – экстраполяция зависимости (7) в область смектических фаз с отвечающими им значениями S

Fig. 2. Temperature dependences of the values γ_m (1) and γ_i (2) in LC 4O.8 at $\lambda = 0,6328$ μm . The solid line is the dependence (7) with coefficients $\Gamma_{0,k}(\gamma_m)$ listed in the table. The dashed line is the extrapolation of the dependence (7) into the range of the smectic phases with the corresponding values of S

Аппроксимация зависимости $\gamma_m(\Delta T)$ функцией (7) с использованием величин $S(\Delta T)$ на рис. 1 дает приведенные в таблице коэффициенты с точностью $\delta(\Gamma_0) = 0,06$, $\delta(\Gamma_2) = 0,45$ и $\delta(\Gamma_4) = 0,69$ при $\Gamma_6 = 6,8 \cdot 10^{-5}$.

Таблица. Коэффициенты $\Gamma_{0,k}$ (\AA^3) зависимости (7) для указанных параметров в нематической фазе ЖК 4O.8 при $\lambda = 0.6328$ мкм

Table. The coefficients $\Gamma_{0,k}$ (\AA^3) of the dependence (7) for the pointed parameters in the nematic phase of LC 4O.8 at $\lambda = 0.6328$ μm

Γ	Γ_0	Γ_2	Γ'_2	Γ''_2	Γ_3	Γ_4
γ_m	47,92	7,48	–	–	–	–6,67
γ_a	37,59	1,02	2,03	–1,01	–1,44	0
γ_l	35,39	7,14	6,80	0,34	0,48	–6,67
$\gamma_{l'}$	72,98	8,16	8,83	–0,67	–0,96	–6,67

Различие знаков коэффициента $\Gamma_2 \propto \eta$, отражающего изменение Q_2 (6), и коэффициента Γ_4 , обусловленного межмолекулярными взаимодействиями, показывает конкурирующее влияние этих факторов на $\gamma_m(\Delta T)$. Для 4O.8 отношение $\Gamma_2(\gamma_m)/\Gamma_0(\gamma_m) = 0,156$ близко к аналогичной величине $\approx 0,127$ для нематической фазы MBVA [3] с тем же молекулярным остовом.

В фазе SmA зависимость $\gamma_m(\Delta T)$ немонотонная и слабая, а значения γ_m несколько выше значений γ_m^* , рассчитанных по формуле (7) с табличными коэффициентами $\Gamma_{0,k}$ и величинами S для смектических фаз. Для фазы SmA штриховая линия на рис. 2 соответствует штриховой линии на рис. 1. Разность $\gamma_m - \gamma_m^*$ обусловлена дополнительным влиянием слоистости смектика (величины $|\psi|$) на γ_m наряду с изменением $\gamma_m^*(S)$ за счет возрастания S_A (5). Поскольку рост $\gamma_m(\Delta T)$ в нематической фазе 4O.8 обусловлен ростом Q_2 , неравенство $\gamma_m > \gamma_m^*$ можно связать с дополнительным ростом Q_2 за счет слагаемого $\mu|\psi|^2$ в (6).

При кристаллизации смектических слоев в точке T_{AB} внутрислойное позиционное упорядочение молекул сопровождается ростом γ_m при снижении $\gamma_m^*(S)$ за счет скачка $\Delta S(T_{AB})$. Усиление неравенства $\gamma_m > \gamma_m^*$ при дополнительном уплотнении молекулярных остовов в кристаллических слоях фазы B_{cr} согласуется с псевдогексагональной внутрислойной упаковкой молекулярных остовов [21], которой соответствуют низкое значение среднего межмолекулярного расстояния в слое по сравнению с шириной фенильного кольца и отсутствие свободного вращения молекул вокруг их продольных осей. Легкое уплотнение остовов молекул 4O.8 в ЖК-фазах связано с характерной

для гомологов этого ряда большой восприимчивостью $\chi_Q = 0,8$ см³/Дж в слагаемом $\Delta F_Q = (Q_2 - Q_{2i})^2/2\chi_Q$ плотности свободной энергии ЖК [2], что коррелирует с сильными флуктуациями внутрислойного межмолекулярного расстояния в B_{cr} -фазе 4O.8 [10, 11]. С учетом замены слагаемого $\mu|\psi|^2$ в формуле (6) слагаемым $\nu\psi^2$ для фазы B_{cr} можно заключить, что изменение $\gamma_m(\Delta T)$ при переходах $I-N-SmA-B_{cr}$ в 4O.8 обусловлено преобладанием изменений Q_2 над проявлением межмолекулярных взаимодействий, не связанных со стерическими эффектами упаковки молекул.

Зависимости $\gamma_a(S)$ и $\gamma_a(T)$. Ряд (7) для γ_a имеет коэффициенты [3]

$$\Gamma_0(\gamma_a) = D \sum_q \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} [F_{00}^{(q)} + F_{02}^{(q)} K_2 Q_{2i}], \quad (13)$$

$$\Gamma'_2(\gamma_a) = D \eta K_2 \sum_q \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} F_{02}^{(q)}, \quad (14)$$

$$\Gamma''_2(\gamma_a) = (D/5) \sum_q \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} [F_{20}^{(q)} + F_{22}^{(q)} Q_{2i}], \quad (15)$$

$$\Gamma_3(\gamma_a) = (2D/7) \sum_q \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} [F_{20}^{(q)} + F_{22}^{(q)} K_2 Q_{2i}], \quad (16)$$

$$\Gamma'_4(\gamma_a) = (D\eta/5) \sum_q \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} F_{22}^{(q)}, \quad (17)$$

$$\Gamma''_4(\gamma_a) = \frac{18D}{49} \sum_q \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} [F_{20}^{(q)} + F_{22}^{(q)} K_4 Q_{2i}]. \quad (18)$$

Здесь $S_{\beta q} = (3\cos^2\beta_q - 1)/2$, β_q – угол между ортом d_q дипольного момента молекулярного перехода и осью l молекулы, $K_4 = \langle P_4(\cos\theta)\cos^2\varphi \rangle / (\langle P_4 \rangle Q_2)$. В формуле (18) учтена связь $\langle P_4 \rangle \approx 5S^2/7$ [22], которая выполняется для всех одноосных фаз 4O.8 [5]. Коэффициенты $\Gamma_2 = \Gamma'_2 + \Gamma''_2$ и $\Gamma_4 = \Gamma'_4 + \Gamma''_4$ включают слагаемые $\Gamma'_{2,4} \propto \eta$, зависящие от изменения Q_2 , и слагаемые $\Gamma''_{2,4}$, связанные с изменением величин $F^{(q)}$ за счет межмолекулярных взаимодействий. При учете $K_{2,4} \approx 1$ [19] из формул (15), (16), (18) следуют соотношения

$$\Gamma_3(\gamma_a) \approx (10/7) \Gamma''_2(\gamma_a) \approx (7/9) \Gamma''_4(\gamma_a). \quad (19)$$

Экспериментальные значения $\gamma_a = (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})/S$ получены из компонент $\gamma_j = (\varepsilon_j - 1)/(4\pi N f_j)$ с величинами S и L_{\perp} , приведенными на рис. 1. Зависимость $\gamma_a(\Delta T)$ показана на рис. 3. В нематической фазе аппроксимация слабой зависимости $\gamma_a(\Delta T)$ функцией (7) с учетом слагаемых до S^4 дает приведенные в таблице коэффициенты с точностью $\delta(\Gamma_0) = 0,06$, $\delta(\Gamma_2) = 0,61$ и $\delta(\Gamma_3) = 0,72$ при $\Gamma_4(\gamma_a) = -1,06 \cdot 10^{-5}$.

В соответствии с формулами (10), (16) знаки коэффициентов $\Gamma_4(\gamma_m)$, $\Gamma_3(\gamma_a)$ совпадают и выполняется ожидаемое при $S_{\beta q} < 1$ неравенство $|6\Gamma_4(\gamma_m)| > |7\Gamma_3(\gamma_a)|$. Использование значений $\Gamma_{2-4}(\gamma_a)$ в (19) дает табличные значения Γ'_2 и Γ''_2 , а также $\Gamma'_4 = 1,85$ и $\Gamma''_4 = -1,85$. Малость величин $\Gamma_3(\gamma_a)$, $\Gamma''_4(\gamma_a)$ относительно $\Gamma_4(\gamma_m)$ обуславливает их малый вклад в зависимость $\gamma_a(S)$ для ЖК 4O.8 и объясняет квадратичную зависимость $\gamma_a(S)$ в нематической фазе МВВА [3] с более низкими значениями S . Слабое снижение γ_a с ростом ΔT и S в нематической фазе 4O.8 обусловлено взаимной компенсацией вкладов $\propto \Gamma_2$ и $\propto \Gamma_3$ в изменение γ_a .

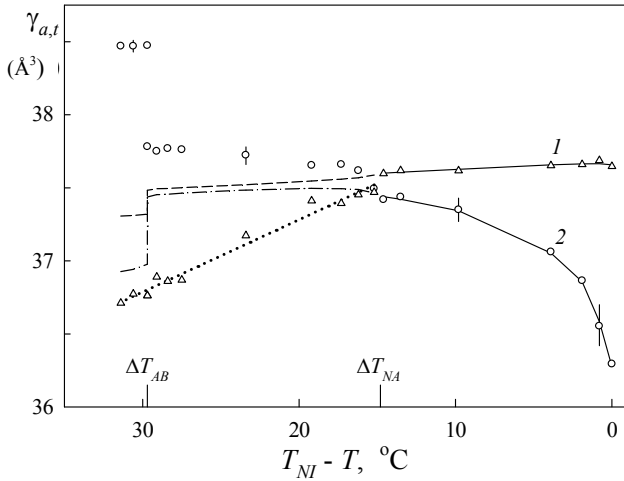


Рис. 3. Температурные зависимости величин γ_a (1) и γ_t (2) в ЖК 4O.8 при $\lambda = 0,6328$ мкм. Сплошные линии – зависимости (7) с табличными коэффициентами $\Gamma_{0,k}$ для γ_a и γ_t . Штриховая и штрих-пунктирные линии – экстраполяции зависимостей (7) для γ_a и γ_t в область смектических фаз с отвечающими им значениями S . Пунктирная линия – интерполяция зависимости $\gamma_a(\Delta T)$ в смектических фазах

Fig. 3. Temperature dependences of the values γ_a (1) and γ_t (2) in LC 4O.8 at $\lambda = 0,6328$ μm . The solid lines are dependences (7) with the tabular coefficients $\Gamma_{0,k}$ for γ_a and γ_t . The dashed and dashed-dotted lines are extrapolations of dependences (7) for γ_a and γ_t into the range of the smectic phases with the corresponding values of S . The dotted line is interpolation of the dependence $\gamma_a(\Delta T)$ in the smectic phases

Переход N – SmA проявляется в виде излома на почти линейной зависимости $\gamma_a(\Delta T)$, а значения γ_a ниже величин γ_a^* , рассчитанных по формуле (7)

с табличными коэффициентами $\Gamma_{0,2,3}(\gamma_a)$ и величинами S для смектических фаз. Для фазы SmA штриховая линия на рис. 3 соответствует штриховой линии на рис. 1. Различие γ_a и γ_a^* в этой фазе может быть обусловлено вкладами в γ_a отрицательных слагаемых $\propto \Gamma_k(\gamma_a)$ с $k > 3$. В частности, слагаемые $\propto \Gamma_3$ и $\propto \Gamma_4''$ равны при $S = 7/9$ в середине температурного интервала этой фазы. При переходе SmA – B_{cr} значения γ_a и γ_a^* снижаются примерно одинаково, а величины $\gamma_a(\Delta T)$ для обеих фаз лежат на одной прямой. Это показывает одинаковое влияние слоистости фазы SmA (величины $|\psi|$) и кристалличности фазы B_{cr} (величины ϕ) на γ_a с преобладанием вклада межмолекулярных взаимодействий в γ_a над вкладом от изменения Q_2 .

Зависимости $\gamma_{t,i}(\Delta T)$. Зависимость $\gamma_t(\Delta T) = \gamma_m - \gamma_a/3$, приведенная на рис. 3, в нематической фазе 4O.8 хорошо описывается функцией (7) с табличными величинами $\Gamma_k(\gamma_t) = \Gamma_k(\gamma_m) - \Gamma_k(\gamma_a)/3$ при $k = 0, 2$; $\Gamma_3(\gamma_t) = -\Gamma_3(\gamma_a)/3$ и $\Gamma_4(\gamma_t) = \Gamma_4(\gamma_m)$. Использование коэффициентов Γ'_2 и Γ''_2 для γ_a дает табличные значения $\Gamma'_2(\gamma_t) = \Gamma_2(\gamma_m) - \Gamma'_2(\gamma_a)/3$ и $\Gamma''_2(\gamma_t) = -\Gamma''_2(\gamma_a)/3$. Положительные величины $\Gamma'_2(\gamma_t)$, $\Gamma_3(\gamma_t)$ повышают γ_t с ростом S , что качественно соответствует проявлению межмолекулярных диполь-дипольных индукционных взаимодействий [17]. Значения γ_t^* , рассчитанные по формуле (7) с табличными коэффициентами $\Gamma_{0,k}(\gamma_t)$ и величинами S для смектических фаз, изменяются слабо в фазе SmA . Рост $\gamma_t(\Delta T)$ показывает заметное влияние величины $|\psi|$ на γ_t . Резкое повышение γ_t при переходе SmA – B_{cr} на фоне снижения γ_t^* свидетельствует о величине γ_t как чувствительном индикаторе кристалличности фазы B_{cr} .

Зависимость $\gamma_t(\Delta T) = \gamma_m + 2\gamma_a/3$ в нематической фазе 4O.8 также хорошо описывается функцией (7) с табличными величинами $\Gamma_k(\gamma_t) = \Gamma_k(\gamma_m) + 2\Gamma_k(\gamma_a)/3$ при $k = 0, 2$; $\Gamma_3(\gamma_t) = 2\Gamma_3(\gamma_a)/3$ и $\Gamma_4(\gamma_t) = \Gamma_4(\gamma_m)$. Значения γ_t^* , рассчитанные по формуле (7) с табличными коэффициентами $\Gamma_{0,k}(\gamma_t)$ и значениями S для смектических фаз, изменяются слабо в фазе SmA . Однако величины $\gamma_t(\Delta T)$, совпадающие с $\gamma_t^*(\Delta T)$ в окрестности T_{NA} , снижаются с ростом ΔT в фазе SmA . Это качественно отвечает проявлению слоистости смектика (величины $|\psi|$) в диполь-дипольных индукционных межмолекуляр-

ных взаимодействиях [17] при повышении степени сегрегации остовов и алифатических цепей молекул с ростом $|\psi|$ [23]. Переход $SmA-B_{cr}$ сопровождается повышением γ_l при снижении γ_l^* . С учетом близкой степени сегрегации молекулярных остовов в обеих фазах в окрестности T_{AB} [23] это показывает преобладающее влияние на γ_l факторов, связанных с изменением $Q_2(\phi)$ при этом переходе.

Выводы

Представленные данные по температурному изменению параметров поляризуемости $\Gamma(\gamma_m, \gamma_a, \gamma_{l,t})$ для ЖК 4O.8 с полным набором одноосных фаз показывает высокую чувствительность этих параметров к особенностям структурного упорядочения молекул. Для нематической фазы 4O.8 в дополнение к известным слагаемым $\Gamma_k S^k$ с $k = 0, 2$ в зависимостях $\Gamma(S)$ [2, 3] обнаружены предсказанные ранее [3] нелинейные слагаемые с $k \geq 3$. В коэффициентах $\Gamma_{2,4}$ численно выделены слагаемые, связанные с изменением конформации ароматического остова молекул и влиянием нестерических электродинамических межмолекулярных взаимодействий на силы осцилляторов молекулярных переходов. Наличие коэффициентов $\Gamma_{0,k}$ ($k \geq 2$) для зависимостей $\Gamma(S)$ в нематической фазе дало возможность выделить влияние параметров порядка $|\psi|$ и ϕ для фаз SmA и B_{cr} на температурные зависимости величин Γ в этих фазах с учетом изменения S . Характер изменения величин $\gamma_m, \gamma_a, \gamma_{l,t}$ при переходах $I-N-SmA-B_{cr}$ и в пределах отдельных фаз специфичен для каждой из этих величин и связан с влиянием параметров порядка $S, |\psi|, \phi$ молекул на конкурирующие факторы изменения тензора γ . Наиболее точно определяемые величины γ_m и γ_t являются чувствительными индикаторами квазидвумерной кристаллизации смектических слоев при переходе $SmA-B_{cr}$.

Следует отметить, что приведенные результаты основаны на значениях $L_j(T)$, полученных из экспериментальных зависимостей $n_j(\lambda)$ без распространенных в литературе по ЖК априорных предположений о свойствах тензоров γ ($\gamma_m = \gamma_l$), L ($L_j = 1/3$) и f ($f_j = (\epsilon_m + 2)/3$). Нефизические следствия этих предположений подробно обсуждались ранее [24]. Используемый здесь подход дает новые возможности объективного исследования молекулярной природы ЖК.

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

Список литературы / References

1. De Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993, 597 p.
2. 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 Russ. Acad. Sci., 2004, 470 p. (in Russ.). DOI: 10.13140/RG.2.1.5146.6726].
3. Аверьянов Е. М. Ориентационный порядок и поляризуемость молекул в нематическом жидком кристалле // ФТТ. 2014. Т. 56, № 5. С. 1019–1023. [Aver'yanov E.M. Orientational order and polarizability of molecules in a nematic liquid crystal. *Phys. Sol. St.*, 2014, **56** (5), 1058–1063. DOI: 10.1134/S1063783414050035].
4. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля световой волны в квазидвумерных объектах «мягкой материи» // ЖЭТФ. 2010. Т. 137, № 4. С. 705–720. [Aver'yanov E.M. Local-field anisotropy of a light wave in quasi-two-dimensional soft-matter objects. *JETP*, 2010, **110** (4), 622–636. DOI: 10.1134/S1063776110040102].
5. Jen S., Clark N.A., Pershan P.S., Priestley E.B. Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66** (10), 4635–4661. DOI: 10.1063/1.433720.
6. Levelut A.M., Doucet J., Lambert M. Etude par diffusion de rayons X de la nature des phases smectique B et de la transition de phase solide-smectique B. *J. de Phys.*, 1974, **35** (10), 773–779. DOI: 10.1051/jphys:019740035010077300.
7. Poldy F., Dvolaitzky, Taupin C. ESR studies of smectic phases. *J. de Phys. Colloq. C1*, 1975, **36** (3), C1-27–C1-36. DOI: 10.1051/jphyscol:1975104.
8. Стишов С. М., Нефедов С. Н., Зисман А. Н. Кроссовер между двумерным и трехмерным плавлением при фазовом переходе смектик-В – смектик-А в БВОА // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36, № 8. С. 284–287. [Stishov S.M., Nefedov S.N., Zisman A.N. Crossover between two- and three-dimensional melting in a smectic-B – smectic-A phase transition in BVOA. *JETP Lett.*, 1982, **36** (8), 264–267].
9. Стишов С. М. Энтропия, беспорядок, плавление // УФН. 1988. Т. 154, № 1. С. 93–122. [Stishov S.M. Entropy, disorder, melting. *Sov. Phys. Usp.*, 1988, **31** (1), 52–67. DOI: 10.1070/PU1988v031n01ABEH002535].

10. Fera A., Dolbnya I.P., Opitz R., Ostrovskii B.I., De Jeu W.H. Crystalline smectic-*B* films as fluctuating systems: Static and dynamic x-ray scattering. *Phys. Rev. E*, 2001, **63**, 020601(R). DOI: 10.1103/PhysRevE.63.020601.
11. De Jeu W.H., Ostrovskii B.I., Shalaginov A.N. Structure and fluctuations of smectic membranes. *Rev. Mod. Phys.*, 2003, **75** (1), 181–235. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.181
12. Аверьянов Е. М. Продольная восприимчивость одноосного нематика // *ЖЭТФ*. 1990. Т. 97, № 3. С. 855–862. [Aver'yanov E.M. Longitudinal susceptibility of uniaxial nematic. *Sov. Phys. JETP*, 1990, **70** (3), 479–482]. DOI: 10.1080/00268948108072691.
13. Mizuno M., Shinoda T. Internal rotation of N-(*p*-methoxybenzylidene)-*p*-*n*-butylaniline (MBBA) and benzylidene-aniline (BA). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **69** (1–2), 103–118. DOI: 10.1080/00268948108072691.
14. Mizuno M., Shinoda T., Mada H., Kobayashi S. Electronic Spectra of N-(*p*-methoxybenzylidene)-*p*-*n*-Butylaniline (MBBA). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1978, **41** (Letters), (6), 155–160. DOI: 10.1080/00268947808070290.
15. Аверьянов Е. М. Фазовый переход смектик А – нематик в системе конформационно неустойчивых молекул // *ФТТ*. 1983. Т. 25, № 1. С. 293–295. [Aver'yanov E.M. Phase transition smectic A – nematic in a system of conformationally unstable molecules. *Sov. Phys. Solid St.*, 1983, **25** (1), 166–168].
16. Emsley J.W., De Luca C., Lesage A., Merlet D., Pileio G. The structure and conformation of a mesogenic compound between almost zero and almost complete orientational order. *Liq. Cryst.*, 2007, **34** (9), 1071–1093. DOI: 10.1080/02678290701565834.
17. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф. Структурная упорядоченность одноосных жидких кристаллов и эффективная молекулярная поляризуемость // *Кристаллография*. 1981. Т. 26, № 1. С. 174–177. [Aver'yanov E.M., Shabanov V.F. Structural ordering of uniaxial liquid crystals and effective molecular polarizability. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1981, **26** (1), 96–98.
18. Аверьянов Е. М. Смешивание молекулярных возбуждений в одноосном жидком кристалле // *ЖЭТФ*. 1995. Т. 108, № 1. С. 258–280. [Aver'yanov E.M. Mixing of molecular excitations in a uniaxial liquid crystal. *JETP*, 1995, **81** (1), 139–150.].
19. Aver'yanov E.M. Intercoupling of molecular conformational and orientational degrees of freedom in a nematic liquid crystal. *Mol. Mater.*, 2001, **14** (1), 79–101.
20. Rao N.V.S., Potukuchi D.M., Pisipati V.G.K.M. Phase transitions in N-(*p*-*n*-butoxybenzylidene)-*p*-*n*-alkyl anilines: Density and refractive index studies. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **196**, 71–87. DOI: 10.1080/00268949108029688.
21. Doucet J. Relation between the herringbone packing and the chain behavior in the ordered smectic phases. *J. de Phys. Lett.*, 1979, **40** (8), L-185–L-187. DOI: 10.1051/jphyslet:01979004008018500.
22. Fabbri U., Zannoni C. Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. *Mol. Phys.*, 1986, **58** (4), 763–788. DOI: 10.1080/00268978600101561.
23. Аверьянов Е. М. Новые особенности фазового перехода смектик-*A* – кристалл-*B* в гомологическом ряду жидких кристаллов // *Письма в ЖЭТФ*. 2014. Т. 97, № 3. С. 855–862. DOI: 10.7868/S0370274X14030102. [Aver'yanov E.M. New features of a smectic-*A*–crystal-*B* phase transition in a homologous series of liquid crystals. *JETP Lett.*, 2014, **99** (3), 158–163. DOI: 10.1134/S0021364014030047].
24. 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].

Поступила в редакцию 10.04.2017 г.
Received 10 April 2017.