

УДК 532.783

Е. М. Аверьянов

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И ХАРАКТЕР ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СМЕКТИК А – КРИСТАЛЛ В В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ 20.2С

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

Компоненты плотности молекулярной поляризуемости ($G_j = \gamma_j/\nu$) для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \parallel$) и поперек ($j = \perp$) оптической оси одноосного жидкого кристалла, связаны с компонентами поляризуемости (γ_j) и объемом (ν), приходящимся на молекулу в среде. В данной работе определены зависимости величин G_r (компонент G_j , среднего значения G_m и анизотропии G_a) от температуры и длины световой волны (λ) в смектической А и кристаллической В фазах жидкого кристалла этил-п-(4-этоксibenзилиденамино)циннамата. Для обеих фаз получены температурные зависимости эффективных длин волн λ_r электронных переходов, определяющих дисперсию $G_r(\lambda)$ в видимой области. Установлена связь величин λ_r с характеристиками реальных электронных переходов (длинами волн, силами осцилляторов и поляризацией) и параметром ориентационного порядка молекул (S). С использованием значений $G_r(T)$ и $\lambda_r(T)$ показано, что фазовый переход «смектик А – кристалл В» сопровождается слабым изменением S , снижением анизотропии поляризуемости молекул и изменением поляризации электронных переходов.

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

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.50

Е. М. Aver'yanov

CHANGE OF MOLECULAR POLARIZABILITY DENSITY AND NATURE OF THE SMECTIC A – CRYSTAL B PHASE TRANSITION OF LIQUID CRYSTAL 20.2C

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

Components of the molecular polarizability density ($G_j = \gamma_j/\nu$) for light waves polarized along ($j = \parallel$) and across ($j = \perp$) the optical axis of uniaxial liquid crystal are related to the components of polarizability (γ_j) and the volume per molecule in the medium (ν). In this work, the dependences of G_r (components G_j , mean value G_m and anisotropy G_a) on temperature and light wavelength (λ) were determined for smectic A and crystal B phases of liquid crystalline ethyl-p-(4-etoxybenzylideneamino)cinnamate. The temperature dependences of the effective wavelengths (λ_r) for electronic transitions which are responsible for dispersion $G_r(\lambda)$ in the visible range were obtained in both phases. The relation between the values of λ_r and the characteristics of real electronic transitions (wavelengths, oscillator strengths and polarizations) and the orientational order parameter (S) of molecules was established. Using the values G_r and λ_r it was revealed that the smectic A – crystal B phase transition is accompanied by very small change of S , decrease in the anisotropy of molecular polarizability and change of the polarization of electronic transitions.

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

Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) с большим разнообразием фаз [1] являются модельными объектами для исследования взаимосвязи свойств молекул со структурными и функциональными особенностями самоорганизующихся молекулярных ансамблей. Для адекватного описания этих объектов необходимо расширение спектра параметров, характеризующих свойства ЖК. Важной характеристикой молекул и образуемой ими фазы является тензор плотности поляризуемости $G = N\gamma = \gamma/v$, где γ – усредненный по ансамблю тензор молекулярной поляризуемости в системе главных осей эллипсоида рефракции ЖК, N – число молекул в единице объема, v – объем, приходящийся на молекулу в ЖК. Поскольку тензор G был введен в научный обиход недавно [2, 3], отметим его основные свойства и функции для одноосных ЖК. Компоненты $G_j = N\gamma_j$ для направлений вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси n связаны с компонентами ϵ_j тензора диэлектрической проницаемости ЖК выражением [4]

$$G_j = (\epsilon_j - 1)/(4\pi f_j). \quad (1)$$

Здесь $f_j = 1 + L_j(\epsilon_j - 1)$ – компоненты тензора локального поля, L_j – компоненты тензора Лорентца. В области прозрачности $\epsilon_j = n_j^2$, n_j – показатели преломления ЖК. Определение компонент G_j не требует данных по плотности $\rho \propto N$, необходимых для определения величин γ_j . При определении компонент $L_j(T)$ из экспериментальных зависимостей $n_j(T, \lambda)$ от длины световой волны λ в рамках метода [5] для получения величин $G_j(T, \lambda)$ необходимы лишь достаточно точные значения $n_j(T, \lambda)$.

Тензор G определяет межмолекулярные взаимодействия, упорядоченность молекул и устойчивость ЖК-фаз. Среднее значение $G_m = (G_{\parallel} + 2G_{\perp})/3$ и анизотропия $G_a = G_{\parallel} - G_{\perp}$ характеризуют энергии изотропных $u_m \propto G_m^2$ и анизотропных $u_a \propto G_a^2$ дисперсионных межмолекулярных взаимодействий в ЖК. В теории Майера – Заупе [1, 6] анизотропная часть $U \propto u_a$ внутренней энергии нематика определяется величиной $G_a = (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})/v = \gamma_a S/v$. Следствием этого является зависимость функции $f(\theta) \propto \exp\{[u(T)/(k_B T)]P_2(\cos\theta)S\}$ ориентационного распределения молекул и температуры $T_{NI} \propto [u(T_{NI})]^2$ перехода нематик – изотропная жидкость ($N-I$) от величины $u \propto (\gamma_a/v)^2$. Здесь θ – угол между продольной осью молекулы l и n , $P_2(\cos\theta)$ – полином

Лежандра, $S = \langle P_2 \rangle$ – параметр ориентационного порядка молекул, $\gamma_a = (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})$ – анизотропия молекулярной поляризуемости, $\gamma_{l,i}$ – продольная и поперечная компоненты поляризуемости.

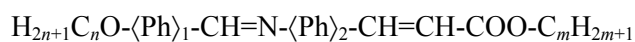
Тензор G важен и для смектических ЖК, молекулы которых имеют химические свойства, неоднородные по молекулярному объему. При самоорганизации таких молекул в отсутствие комплексообразования и водородных связей образование иерархически организованных структур зависит от распределения поляризуемости по объему молекулы [7]. Различие плотности поляризуемости ароматического остова и алифатических концевых цепей мезогенных молекул способствует микрорасслоению нематической фазы и образованию смектических фаз с сегрегацией молекулярных остовов и цепей – «подобное растворяется в подобном». Зависимость $G_m(x)$ от длины x цепей для гомологов одного ряда дает информацию о значениях G_{mc} и $G_{m\perp}$ для остова и метиленовых фрагментов цепей [2]. Соотношение величин G_{mc} и $G_{m\perp}$ определяет смектогенные свойства молекулы, а соотношение величин G_{mc} в соседних смектических фазах позволяет судить о степени сегрегации остовов и цепей в этих фазах [3]. Исследование зависимостей $G_r(T, \lambda)$ ($r = j, m, a$) особенно актуально в случае высокоупорядоченных и кристаллических смектиков [1], для которых измерение плотности сопряжено с трудностями.

Если зависимость $G_r(\lambda)$ в области прозрачности ЖК определяется совокупностью близких молекулярных переходов, она с высокой точностью аппроксимируется функцией [3]

$$G_r(T, \lambda) = G_{rb}(T) + A(T)\lambda^2/[\lambda^2 - \lambda_r^2(T)]. \quad (2)$$

Величины λ_r чувствительны к изменению температуры и фазового состояния ЖК [3], однако связь λ_r со спектральными свойствами и структурной упорядоченностью молекул пока не выяснена. Все это определяет интерес к изучению зависимостей $G_r(T, \lambda)$ для получения новой информации о молекулярной природе фазовых переходов в ЖК.

Данная работа посвящена исследованию зависимостей $G_r(T, \lambda)$ и $\lambda_r(T)$ в смектической-А (SmA) и кристаллической-В (B_{cr}) фазах гомолога 2O.2C из указанного ниже ряда nO.mC [3].



Здесь $\langle Ph \rangle_{1,2}$ – фенильные кольца. В этом известном ЖК [8–11] с температурами $T_{NI} = 159$ °C, $T_{NA} = 156,5$ °C и $T_{AB} = 118,5$ °C фазовых переходов $N-I$,

$N-SmA$ и $SmA-B_{cr}$ интересно изменение S и молекулярных свойств при переходе $B_{cr}-SmA$. Он представляет собой квазидвумерное плавление кристаллических молекулярных слоев и характеризуется энтальпией $\Delta H(B-A) = 2,1$ кДж/моль, которая меньше энтальпии $\Delta H(A-N) = 5,1$ кДж/моль [8] сильного перехода первого рода $SmA-N$, связанного с плавлением одномерной волны плотности смектических слоев.

Результаты и обсуждение

Зависимости $G_r(T)$ и $S(T)$. Для смектических фаз ЖК 2O.2C величины $n_f(T, \lambda)$, измеренные на рефрактометре при значениях $\lambda_1 = 0,5461$ мкм, $\lambda_2 = 0,5893$ мкм и $\lambda_3 = 0,6438$ мкм, табулированы в работе [9]. Значения $L_{\perp}(T)$, полученные из этих зависимостей $n_f(\lambda)$ методом [5], приведены в работе [3]. Для смектических фаз с высокими значениями S и слабым изменением $S(T)$, $G_r(T)$ вместо температурной шкалы удобно использовать анизотропию $\varepsilon_a(T) = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$. Корреляционные зависимости безразмерных величин $G_r(T, \lambda_2)$, рассчитанных по формуле (1), от $\varepsilon_a(T, \lambda_2)$ представлены на рис. 1. В отличие от анизотропии G_a , ошибки величин G_{\parallel} , G_m и G_{\perp} не видны в масштабе рисунка. Обсудим характерные особенности изменения $G_r(\varepsilon_a)$.

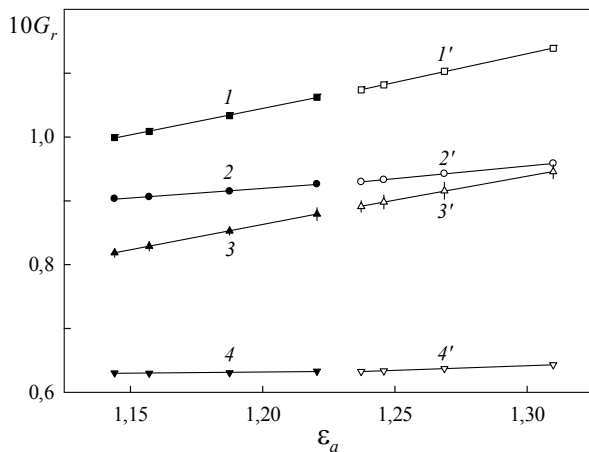


Рис. 1. Зависимости величин G_{\parallel} (1, 1'), G_m (2, 2'), G_a (3, 3') и G_{\perp} (4, 4') от ε_a в фазах SmA (1–4) и B_{cr} (1'–4') ЖК 2O.2C при $\lambda = 0,5893$ мкм. Графики 1, 1' смещены вниз на 0,45 единиц. Линии – зависимости (3) с табличными коэффициентами

Fig. 1. Dependences of the values G_{\parallel} (1, 1'), G_m (2, 2'), G_a (3, 3') and G_{\perp} (4, 4') on ε_a in SmA (1–4) and B_{cr} (1'–4') phases of LC 2O.2C at $\lambda = 0,5893$ μm . Plots marked by 1, 1' are shifted downward by 0,45. Lines are the dependences (3) with coefficients listed in the table

Таблица. Коэффициенты $G_{(0,1)r}$ зависимости (3) и коэффициенты корреляции R для смектических фаз ЖК 2O.2C при $\lambda = 0,5893$ мкм

Table. The coefficients $G_{(0,1)r}$ of the dependence (3) and correlation coefficients R for smectic phases of LC 2O.2C at $\lambda = 0,5893$ μm

r	Phase	G_{0r}	G_{1r}	R
	SmA	0,5016	0,8278	0,9992
	B_{cr}	0,4151	0,8965	0,9998
m	SmA	0,5602	0,2995	0,9950
	B_{cr}	0,4389	0,3968	0,9998
a	SmA	-0,0880	0,7925	0,9999
	B_{cr}	-0,0357	0,7496	0,9997
\perp	SmA	0,5895	0,0353	0,7543
	B_{cr}	0,4508	0,1469	0,9983

В обеих смектических фазах зависимости $G_r(\varepsilon_a)$ хорошо аппроксимируются функцией

$$10G_r = G_{0r} + G_{1r}\varepsilon_a \quad (3)$$

с приведенными в таблице коэффициентами. В фазе SmA коэффициент $G_{1\perp}$ мал и изменение $G_{\perp}(T)$ слабое. Величины $G_{0\perp}$ и G_{0m} , отвечающие изотропной фазе ($\varepsilon_a = 0$) и имеющие точность $\approx 0,0173$, близки между собой. Малое отрицательное значение G_{0a} свидетельствует о слабом изменении величины $\gamma_a(T)$ в фазе SmA относительно изотропной фазы. Переход $SmA-B_{cr}$ сопровождается заметным ростом $G_{1\parallel}$, G_{1m} и сильным ростом $G_{1\perp}$. На этом фоне снижение G_{1a} при повышении $N \propto \rho$ соответствует замедлению роста или снижению γ_a при данном переходе.

Близость величин G_m и G_a в обеих смектических фазах показывает близость энергий изотропного и анизотропного дисперсионных межмолекулярных взаимодействий, вносящих вклад в термодинамическую устойчивость этих фаз. Зависимости $G_m(\varepsilon_a)$ и $G_a(\varepsilon_a)$, экстраполированные из фазы SmA в низкотемпературную область, пересекаются в виртуальной точке $\varepsilon_a^* = [(G_{0m} - G_{0a}) / (G_{1a} - G_{1m})]_A = 1,3148$, для которой $S^*(\gamma_a/\gamma_m)^* = 1$ и $(\gamma_a/\gamma_m)^* = 1/S^*$. В фазе B_{cr} зависимости $G_m(\varepsilon_a)$ и $G_a(\varepsilon_a)$ пересекаются в реальной точке $\varepsilon_a^{**} = [(G_{0m} - G_{0a}) / (G_{1a} - G_{1m})]_B = 1,3452$, для которой $(\gamma_a/\gamma_m)^{**} = 1/S^{**}$. Поскольку $\varepsilon_a^* < \varepsilon_a^{**}$ и $S^* < S^{**} < 1$, то $(\gamma_a/\gamma_m)^* > (\gamma_a/\gamma_m)^{**} > 1$ и отношение γ_a/γ_m снижается при переходе $SmA-B_{cr}$.

Для оценки изменения S в обсуждаемых фазах используем функцию $\kappa(T) = G_a/G_m = S\gamma_a/\gamma_m$, не зависящую явно от плотности. Возможная

зависимость $\gamma_r(T) = \gamma_{0r} + \delta\gamma_r(T)$ не может заметно влиять на определяемые значения $S(T)$ в силу неравенства $\gamma_{0r} \gg \delta\gamma_r(T)$ [7, 12]. В фазе SmA зависимость $\kappa(T)$ при $\lambda = \lambda_2$ аппроксимируется функцией $\kappa_A(T) = \kappa_{A0}(1 - T/T_1)^\beta$ с параметрами $\kappa_{A0} = 1,0717 \pm 0,0083$, $\beta = 0,0605 \pm 0,0053$, $T_1 = 453,66 \pm 3,59$ К при коэффициенте корреляции $R = 0,9999$. Полагая $S(T = 0) = 1$, получаем для фазы SmA зависимость

$$S_A(T) = (1 - T/T_1)^\beta \quad (4)$$

и $(\gamma_a/\gamma_m)_{T=0} = \kappa_{A0}$. Для фазы B_{cr} принимаем $S_B(T) = \kappa_B(T)/\kappa_{A0}$. Интервалам изменения $G_r(\varepsilon_a)$ на рис. 1 отвечают интервалы $S_A = 0,8456 - 0,8859$ и $S_B = 0,8943 - 0,9207$. Высокие значения S_A коррелируют с сильным переходом $N-SmA$ первого рода [8] и большой шириной (38 °С) интервала смектической фазы. Они близки к значениям $S_A = 0,795 - 0,885$ для молекул этил-*p*-(4-этоксипбензилиденамино-)α-метилциннамата (ЕЕВМ [13]) – аналогов 2О.2С с латеральным заместителем CH_3 и слабым переходом $N-SmA$. Из-за малой длины концевых цепей молекул 2О.2С, ЕЕВМ тепловая подвижность и конформационно-разупорядоченное состояние цепей [3, 11] не оказывают заметного ориентационно-разупорядочивающего влияния на ароматические остовы молекул, которые вносят основной вклад в поляризуемость и дисперсионные межмолекулярные взаимодействия [4, 7]. Значения S_B для 2О.2С типичны для этой фазы в других производных бензилиденанилина [12, 14–17]. Зависимость $S_B(T)$ хорошо описывается функцией $S_B(\varepsilon_a) = a_0 + a_1\varepsilon_a$ с коэффициентами $a_0 = 0,4507$, $a_1 = 0,3590$ и $R = 0,9984$, так что $S^* = 0,9227$ и $S^{**} = 0,9336$. Отсюда следуют значения $(\gamma_a/\gamma_m)^* = 1,0838$ и $(\gamma_a/\gamma_m)^{**} = 1,0711$, которые удовлетворяют установленным для них выше неравенствам, не зависящим от метода определения величин S^* , S^{**} .

Характер перехода $SmA-B_{cr}$. При слабых зависимостях $\varepsilon_a(T)$ в смектических фазах этого ЖК узкие интервалы изменения ε_a на рис. 1 отвечают широким интервалам $\delta T(SmA) = 32,8$ °С и $\delta T(B_{cr}) = 43,2$ °С [9] изменения температуры. Минимальное значение $\varepsilon_a = 1,2372$ в фазе B_{cr} при температуре $T_- = T_{AB} - 0,3^\circ$ и максимальное значение $\varepsilon_a = 1,2205$ в фазе SmA при температуре $T_+ = T_{AB} + 0,7^\circ$ существенно отличаются от их значений в точке $T = T_{AB}$. Малые изменения $\delta\varepsilon_a = \varepsilon_a(T_-) - \varepsilon_a(T_+)$ и $\delta G_r = G_r(T_-) - G_r(T_+)$ на рис. 1 выше реальных изменений этих величин в точке $T = T_{AB}$. Переход $SmA-B_{cr}$ первого рода проявляется в виде изломов на

зависимостях (3) в точке $\varepsilon_a(T_{AB})$, что характерно для переходов, близких к переходу второго рода. Величина $\delta S = S(T_-) - S(T_+) = 0,0084$ выше реального изменения $\Delta S(T_{AB})$ и отвечает слабому переходу $SmA-B_{cr}$ первого рода в 2О.2С. О том же свидетельствует рост значений $\Delta L_\perp(T_{AB}, x) \propto \Delta S(T_{AB})$ [3] и $\Delta H(B-A)$ [18] с ростом длины $x = n + m$ концевых цепей для гомологов $nO.mC$.

Интересно сравнить значения ΔS и $\Delta H(B-A)$ для ЖК 2О.2С и 4-бутилоксибензилиден-4'-октиланилина (4О.8). При известном росте числа скоррелированных смектических слоев фазы B_{cr} с уменьшением длины концевых цепей молекул одного гомологического ряда [19, 20] можно было бы для ЖК 2О.2С с короткими цепями ожидать более сильной межслоевой корреляции в этой фазе и отличия значения $\Delta H(B-A)$ от того же для ЖК 4О.8 с более длинными концевыми цепями, слабой корреляцией только соседних слоев [19, 20] и квазидвумерным плавлением слоев при переходе $B_{cr}-SmA$ [21, 22]. Однако для 2О.2С величина $\Delta H(B-A)$ совпадает с $\Delta H(B-A) = 2,093$ кДж/моль для 4О.8 [23] при отличии значения ΔS для 2О.2С на порядок от значения $\Delta S(T_{AB}) = 0,107$ для 4О.8 [12]. Таким образом, для ЖК с различной химической структурой молекул соотношение величин $\Delta S(T_{AB})$ не отражает соотношения значений $\Delta H(B-A)$. При псевдогексагональной упаковке молекулярных остовов в кристаллических слоях фазы B_{cr} [24] термодинамическая устойчивость этой фазы существенно зависит от двусосности формы остова в сечении, перпендикулярном продольной оси молекулы, и, соответственно, от конформации остова. Для молекул типа $nO.mC$ с π-электронным сопряжением фрагментов остова уплощение последнего при переходе $SmA-B_{cr}$ сопровождается изменением сопряжения его фрагментов и влиянием этого на характеристики электронных переходов, что должно проявляться в дисперсионных зависимостях (2) и значениях $\lambda_r(T)$.

Зависимости $\lambda_r(T)$. С использованием компонент $L_j(T_p)$ [3] и значений $n_j(T_p, \lambda_i)$ [9] в каждой реперной точке T_p обеих смектических фаз ЖК 2О.2С были получены величины $G_j(T_p, \lambda_i)$ (1) и $G_{a,m}(T_p, \lambda_i)$ при значениях λ_{1-3} . Использование величин $G_r(T_p, \lambda_i)$ в системе трех уравнений типа (2) для трех значений λ_i дало коэффициенты $G_{rb}(T_p)$, $A(T_p)$ и $\lambda_r(T_p)$. Зависимость $\lambda_r(T_p)$ приведена на рис. 2. Ошибки величин $\lambda_r(T_p)$, обусловленные ошибками определения компонент $L_j(T_p)$ [3], не превышают

0,0004 мкм и не видны в масштабе рис. 2. Значения $\lambda_r(T_p)$ весьма чувствительны к значениям $n_j(T_p, \lambda_i)$.

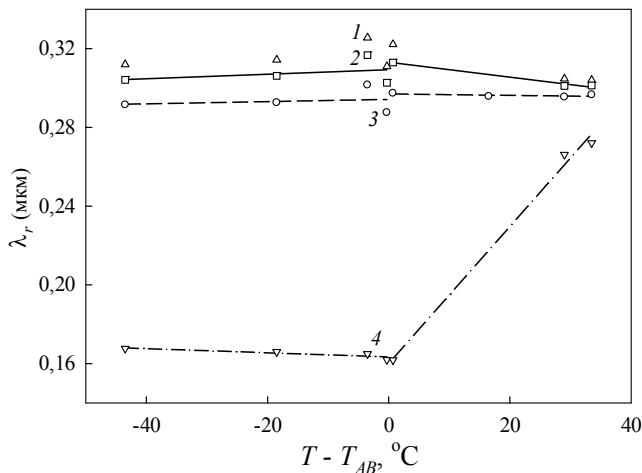


Рис. 2. Температурные зависимости величин λ_a (1), $\lambda_{||}$ (2), λ_m (3) и λ_{\perp} (4) в ЖК 2O.2C. Сплошные, штриховые и штрих-пунктирные линии – линейные интерполяции величин $\lambda_{||}$, λ_m и λ_{\perp} , соответственно

Fig. 2. Temperature dependences of the values λ_a (1), $\lambda_{||}$ (2), λ_m (3) and λ_{\perp} (4) in LC 2O.2C. The solid, dashed and dashed-dotted lines are linear interpolations of the values $\lambda_{||}$, λ_m and λ_{\perp} , respectively

Нерегулярность изменения $\lambda_r(T_p)$ вблизи T_{AB} в фазе B_{cr} обусловлена значениями $n_j(T_p, \lambda_i)$ [9]. Нефизические значения $\lambda_{\perp} \geq \lambda_m$ и $\lambda_a \leq \lambda_{||} \leq \lambda_m$ при $\Delta T = T - T_{AB} = 16,5$ °C связаны с недостаточной точностью значений $n_j(\lambda_i)$ [9].

Значения λ_a , $\lambda_{||}$, λ_m на рис. 2 лежат в узком интервале $0,280 < \lambda < 0,325$ мкм и обусловлены длинноволновыми электронными переходами двух сопряженных хромофорных групп молекулы 2O.2C: бензилиденанилинового остова и фрагмента $\langle \text{Ph} \rangle_2\text{-CH=CH-COO-C}_2\text{H}_5$. Для бензилиденанилина и его производных с терминальными заместителями длинноволновые электронные переходы типа $\pi\text{-}\pi^*$ и $n\text{-}\pi^*$ с максимумами полос поглощения $\lambda_{\pi\pi} = 0,325$ мкм и $\lambda_{n\pi} = 0,285$ мкм [25, 26] поляризованы вдоль связи $\text{N}\text{-}\langle \text{Ph} \rangle_2$. Силы осцилляторов $F_{\pi\pi}$ и $F_{n\pi}$ этих переходов зависят от степени сопряжения группы CH=N и фенильного кольца $\langle \text{Ph} \rangle_2$, которая определяется углом φ между плоскостями этих фрагментов. Для изолированных молекул бензилиденанилина и их производных справедливы зависимости $F_{\pi\pi}(\varphi) \propto \cos^2\varphi$, $F_{n\pi}(\varphi) \propto \sin^2\varphi$ [7,26]. С хромофорной группой $\langle \text{Ph} \rangle_2\text{-CH=CH-COO-C}_2\text{H}_5$ связан длинноволновый электронный переход,

максимум полосы поглощения которого близок к максимуму $\lambda_{\pi\pi} = 0,3067$ мкм длинноволновой полосы поглощения молекулы $\text{H}_3\text{CO}\text{-}\langle \text{Ph} \rangle\text{-CH=CH-COO-CH}_3$ [27]. Поляризация этого перехода определяется цепью сопряжения фрагментов между донорной группой OCH_3 и акцепторной группой COO . Таким образом, все длинноволновые электронные переходы молекул $n\text{O.mC}$ поляризованы вдоль длинной оси остова и лежат в узком спектральном интервале, что объясняет узкий интервал изменения λ_a , $\lambda_{||}$, λ_m для ЖК 2O.2C. Для G_a и γ_a (G_m и γ_m) значения λ_a (λ_m) совпадают, что было подтверждено для смектической-А фазы ЖК ЕЕВМ [13] при $S_A = 0,870$ и $0,885$. Величины $\lambda_{||}$ и λ_l для $G_{||}$ и γ_l (λ_{\perp} и λ_l для G_{\perp} и γ_l) также оказались очень близкими. Этого следует ожидать для смектических фаз 2O.2C. При снижении температуры в фазе SmA (B_{cr}) и неизменном λ_m как сами значения λ_a и $\lambda_{||}$, так и различия между ними и λ_m , возрастают (слабо снижаются). Аналогичное поведение $\lambda_{||}(T)$ отмечалось ранее для гомологов 3O.2C и 8O.2C [3]. На этом фоне значительное снижение λ_{\perp} в фазе SmA показывает быстрое снижение вкладов длинноволновых электронных переходов в дисперсию компонент $G_{\perp}(\lambda)$, $\gamma_l(\lambda)$ с ростом S . В окрестности T_{AB} в обеих фазах значения λ_{\perp} совпадают, что согласуется со слабым переходом $SmA\text{-}B_{cr}$. В фазе B_{cr} неизменные эффективные значения λ_{\perp} определяются совокупностью коротковолновых электронных переходов, поляризованных перпендикулярно продольной оси остова.

Теоретический анализ изменения $\lambda_r(T)$ в ЖК. В одноосном ЖК для одноосной молекулы с одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения тензор $\gamma\{\vartheta, \xi\}$ зависит от совокупности периодических переменных ϑ и параметров порядка ξ , характеризующих, соответственно, состояние упорядоченности молекулы и степень упорядоченности молекулярного ансамбля. Величины $\vartheta\{\varphi, \theta, \nu, \alpha\}$ определяют конформацию (φ) и степень сопряжения молекулярных фрагментов, ориентацию (θ) продольной оси молекулы l относительно n , положение $z||n$ центра тяжести молекулы относительно центра смектического слоя ($\nu = 2\pi z/p$, p – период смектической структуры) и характер расположения молекул в плоскости смектического слоя (α). Совокупность параметров $\xi\{Q_2, S, \tau, |\phi|, \dots\}$ характеризует конформационное состояние молекулярного ансамбля ($Q_2 = \langle \cos^2\varphi \rangle, \dots$), ориентационную упорядоченность молекул ($S, \langle P_{n>2}(\cos\theta) \rangle$), продольный межслоевой ($\tau = \langle \cos\nu \rangle, \dots$) и поперечный

внутрислоевой ($|\phi|\exp(i6\alpha), \dots$) позиционный порядок молекул, а также смешанные типы этих видов молекулярной упорядоченности [4]. Скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по ансамблю с функцией распределения $f(\vartheta)$. Зависимость $\gamma\{\vartheta, \xi\}$ отражает подобные зависимости для характеристик молекулярных переходов в q -ые возбужденные состояния: длин волн λ_q , сил осцилляторов F_q и поляризации (углов β_q между ортами d_q дипольных моментов переходов и осью l). Слабыми зависимостями величин λ_q и β_q от $\{\vartheta, \xi\}$ можно пренебречь в сравнении с сильной зависимостью $F_q\{\vartheta, \xi\}$.

Обобщение подхода [28], развитого для нематических ЖК и подтвержденного экспериментально [12], на случай одноосных смектических фаз приводит к следующему выражению

$$\gamma_m = (D/3)\Sigma_q \Phi_q(\lambda)\langle F_q \rangle. \quad (6)$$

Здесь $D = \text{const}$, $\Phi_q(\lambda) = \lambda^2 \lambda_q^2 / (\lambda^2 - \lambda_q^2)$ и $\langle F_q \rangle = \langle F_q\{\vartheta, \xi\} \rangle$. Выделяя в сумме Σ_q совокупность близких длинноволновых (актуальных) электронных переходов с $q = 1 \div \mu$, определяющих дисперсию $\gamma_m(\lambda)$ в видимой области, и включая вклады других переходов в фоновое значение γ_{mb} , имеем

$$G_m(\lambda) = N\gamma_{mb} + (ND/3)\sum_{q=1}^{\mu} \Phi_q(\lambda)\langle F_q \rangle. \quad (5)$$

Сравнение формул (2), (5) для G_m в предельных случаях $\lambda \gg \lambda_{1-\mu}$ и $\lambda \ll \lambda_{1-\mu}$ дает представления

$$A_m = (ND/3)\sum_{q=1}^{\mu} \lambda_q^2 \langle F_q \rangle, \quad A_m = (ND/3)\lambda_m^2 \sum_{q=1}^{\mu} \langle F_q \rangle, \quad (6)$$

из которых получаем

$$\lambda_m^2 = \sum_{q=1}^{\mu} \lambda_q^2 \langle F_q \rangle / \sum_{q=1}^{\mu} \langle F_q \rangle. \quad (7)$$

При близости величин $\lambda_{1-\mu}$ большой вклад в λ_m дают переходы с более высокими значениями $\langle F_q \rangle$. Компоненты γ_j даются выражением

$$\gamma_j = \gamma_m + (C_j D/3)\Sigma_q \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} \langle P_2(\cos\theta) F_q\{\vartheta, \xi\} \rangle. \quad (8)$$

Здесь $C_{\parallel} = 2$, $C_{\perp} = -1$, $S_{\beta q} = (3\cos^2\beta_q - 1)/2$, слабая зависимость $S_{\beta q}\{\vartheta, \xi\}$ не учитывается. Введем параметр $R_q = \langle P_2(\cos\theta) F_q\{\vartheta, \xi\} \rangle / [S\langle F_q \rangle]$, характеризующий корреляцию ориентационной степени свободы молекул (θ) с конформационной и позиционными (межслоевой и внутрислоевыми) степенями свободы, входящими в $\vartheta(\varphi, \nu, \alpha)$. Корреляция $\vartheta(\theta)$ с $P_2(\cos\theta)$ учитывает неоднородность распределения молекул в ЖК по углу θ . С использованием параметра R_q из (8) можно получить

$$\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = SD\Sigma_q \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} R_q \langle F_q \rangle. \quad (9)$$

Разделение резонансного и фонового вкладов в обеих частях (9) дает связь

$$G_a(\lambda) = N(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_b + NSD \sum_{q=1}^{\mu} \Phi_q(\lambda) S_{\beta q} R_q \langle F_q \rangle. \quad (10)$$

Сравнение формул (2), (10) для G_a в предельных случаях $\lambda \gg \lambda_{1-\mu}$ и $\lambda \ll \lambda_{1-\mu}$ дает выражения

$$A_a = NSD \sum_{q=1}^{\mu} \lambda_q^2 S_{\beta q} R_q \langle F_q \rangle, \quad (11)$$

$$A_a = NSD \lambda_a^2 \sum_{q=1}^{\mu} S_{\beta q} R_q \langle F_q \rangle, \quad (12)$$

из которых следует

$$\lambda_a^2 = \sum_{q=1}^{\mu} \lambda_q^2 S_{\beta q} R_q \langle F_q \rangle / \sum_{q=1}^{\mu} S_{\beta q} R_q \langle F_q \rangle. \quad (13)$$

Введем параметр

$$S_{\beta} = \sum_{q=1}^{\mu} S_{\beta q} R_q \langle F_q \rangle / \sum_{q=1}^{\mu} \langle F_q \rangle, \quad (14)$$

который характеризует влияние межмолекулярных взаимодействий и коэффициентов R_q на поляризацию актуальных переходов, определяющих дисперсию $G_{\parallel, a, m}(\lambda)$. С учетом (14) имеем

$$\lambda_a^2 - \lambda_m^2 = \sum_{q=1}^{\mu} \lambda_q^2 \langle F_q \rangle (S_{\beta q} R_q - S_{\beta}) / S_{\beta} \sum_{q=1}^{\mu} \langle F_q \rangle. \quad (15)$$

При близких $\lambda_{1-\mu}$ и $\langle F_{1-\mu} \rangle$ соотношение величин λ_a и λ_m определяется соотношением слагаемых $(S_{\beta q} R_q - S_{\beta})$. Из формул (6), (7), (12), (14) следует связь

$$A_a = 3SS_{\beta} A_m \lambda_a^2 / \lambda_m^2. \quad (16)$$

Ее использование при разделении резонансного и фонового вкладов в компоненты γ_j (8) и сравнение этих выражений с G_j (2) в предельных случаях $\lambda \gg \lambda_{1-\mu}$ и $\lambda \ll \lambda_{1-\mu}$ приводит к соотношениям

$$A_j = A_m + C_j A_a / 3, \quad (17)$$

$$\lambda_j^2 (1 + C_j SS_{\beta}) = \lambda_m^2 + C_j SS_{\beta} \lambda_a^2. \quad (18)$$

Произведение SS_{β} выражается через 3 из 4 величин λ_r следующими четырьмя способами:

$$SS_{\beta}(\lambda_{j, m}) = \frac{3\lambda_m^2 - (\lambda_{\parallel}^2 + 2\lambda_{\perp}^2)}{2(\lambda_{\parallel}^2 - \lambda_{\perp}^2)}, \quad (19)$$

$$SS_{\beta}(\lambda_{j, a}) = \frac{\lambda_{\parallel}^2 - \lambda_{\perp}^2}{3\lambda_a^2 - (2\lambda_{\parallel}^2 + \lambda_{\perp}^2)}, \quad (20)$$

$$SS_{\beta}(\lambda_{\parallel, m, a}) = \frac{\lambda_{\parallel}^2 - \lambda_m^2}{2(\lambda_a^2 - \lambda_{\parallel}^2)}, \quad SS_{\beta}(\lambda_{\perp, m, a}) = \frac{\lambda_m^2 - \lambda_{\perp}^2}{\lambda_a^2 - \lambda_{\perp}^2}. \quad (21)$$

В этих формулах фигурируют разности величин λ_r , благодаря чему флуктуации значений $\lambda_{\parallel,a,m}$ в области $T \leq T_{AB}$ на рис. 2 при слабых изменениях их разностей не влияют на значения SS_β и λ_\perp .

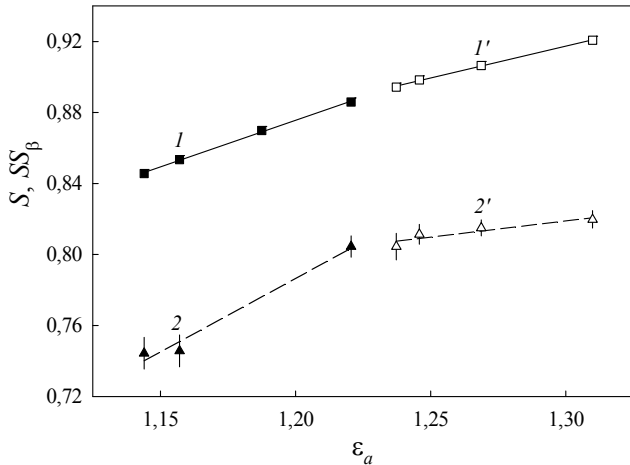


Рис. 3. Зависимости величин $S(I, I')$ и $SS_\beta(2, 2')$ от ϵ_a ($\lambda = 0,5893$ мкм) в фазах $SmA(I, 2)$ и $B_{cr}(I', 2')$ ЖК 2O.2C. Сплошные и штриховые линии – интерполяции

Fig. 3. Dependences of the values $S(I, I')$ and $SS_\beta(2, 2')$ on ϵ_a ($\lambda = 0,5893$ μm) in $SmA(I, 2)$ and $B_{cr}(I', 2')$ phases of LC 2O.2C. The solid and dashed lines are interpolations

Корреляция зависимостей $S(T)$ и $SS_\beta(T)$ с зависимостью $\epsilon_a(T, \lambda_2)$ в смектических фазах ЖК 2O.2C показана на рис. 3. Рассчитанные по (19)–(21) значения SS_β слабо различаются между собой вследствие малых ошибок определения λ_r . Вторая из формул (21) дает связь

$$\lambda_\perp^2 = \lambda_m^2 - \frac{SS_\beta}{1 - SS_\beta} (\lambda_a^2 - \lambda_m^2), \quad (22)$$

которая объясняет зависимость $\lambda_\perp(T)$ на рис. 2. При $\lambda_m \approx \text{const}$ в обеих смектических фазах заметный рост разности $\lambda_a - \lambda_m$ и величины SS_β в фазе SmA с понижением температуры соответствует быстрому снижению $\lambda_\perp(T)$. В фазе B_{cr} слабое снижение разности $\lambda_a - \lambda_m$ и слабый рост SS_β с понижением температуры компенсируют друг друга, в результате чего $\lambda_\perp \approx \text{const}$.

Наличие зависимостей $S(T)$ и $SS_\beta(T)$ позволяет получить зависимости $S_\beta(T)$ и $\Lambda(T) = S_\beta(\lambda_a/\lambda_m)^2$, показанные на рис. 4. Для обеих смектических фаз значения S_β лежат в интервале 0,873–0,908. Ему отвечают значения $\beta = \arccos[(2S_\beta + 1)/3]^{1/2} = 17\text{--}14^\circ$, которые выше углов $\beta_q \approx 10^\circ$ в изолированных молекулах 2O.2C между моментами d_q актуальных электронных переходов и осью l молекулярного остова, проходящей через

центры фенильных колец $\langle \text{Ph} \rangle_{1,2}$. Переход $SmA\text{--}B_{cr}$ проявляется в виде излома на зависимости $S_\beta(T)$ и смене убывающей зависимости $\beta(T)$ на возрастающую.

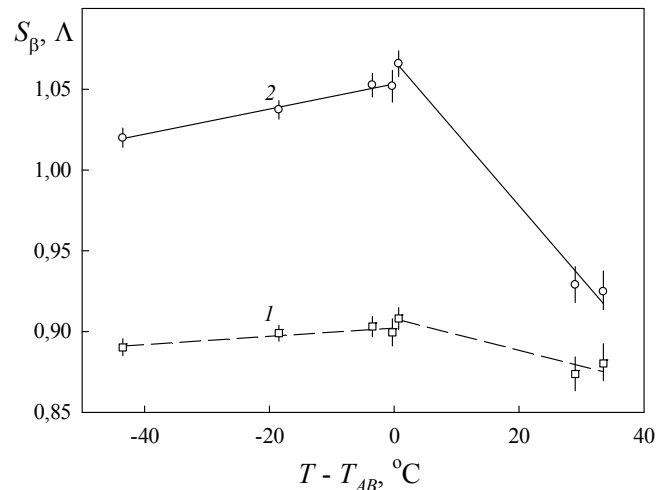


Рис. 4. Температурные зависимости величин $S_\beta(I)$ и $\Lambda(2)$ в ЖК 2O.2C. Сплошные и штриховые линии – интерполяции

Fig. 4. Temperature dependences of the values $S_\beta(I)$ and $\Lambda(2)$ in LC 2O.2C. The solid and dashed lines are interpolations

Этому отвечает смена возрастающих зависимостей $\lambda_{\parallel,a}(T)$ в фазе SmA с понижением температуры на убывающие в фазе B_{cr} (рис. 2). Из формул (2), (16) следует соотношение

$$\Lambda = \frac{\gamma_a^{(\infty)} - \gamma_{ab}}{3(\gamma_m^{(\infty)} - \gamma_{mb})}. \quad (23)$$

Величина Λ характеризует отношение вкладов актуальных электронных переходов в значения $\gamma_r^{(\infty)} = \gamma_r(\lambda \gg \lambda_{1-\mu})$. При общем малом различии величин Λ в обеих смектических фазах переход $SmA\text{--}B_{cr}$ проявляется в резком изменении зависимости $\Lambda(T)$ с возрастающей на убывающую при снижении температуры. Это коррелирует с установленным выше снижением отношения γ_a/γ_m при этом переходе для $\lambda = \lambda_2$. Слабое изменение $\Lambda(T)$ в фазе B_{cr} соответствует кристаллическому состоянию смектических слоев этой фазы при жидкостном состоянии слоев фазы SmA .

Для молекул 4O.8 [12], ЕЕВМ [13] и МВВА [28] с тем же остовом, что и для молекул 2O.2C, изменение величин γ_r при переходах $I\text{--}N\text{--}SmA\text{--}B_{cr}$ зависит от конкуренции двух факторов. Первый связан с изменением электронного сопряжения молекулярных фрагментов при изменении ϕ и проявляется в возрастании $\gamma_{\parallel,m,a}$ с уменьшением ϕ при

росте S и повышении плотности упаковки молекул в смектических слоях [7, 12, 13, 28]. Второй фактор обусловлен диполь-дипольными индукционными межмолекулярными взаимодействиями, которые приводят к снижению $\gamma_{\parallel,a}$, росту $\gamma_{\perp,t}$ и слабому изменению γ_m с ростом S и уплотнением молекулярных слоев [4, 29]. Рост величин $\lambda_{\parallel,a}$, S_β и Λ в фазе SmA с понижением температуры указывает на преобладание первого фактора. Снижение этих величин и отношения γ_a/γ_m при $\lambda = \lambda_2$ свидетельствует о преобладании второго фактора, который обуславливает сильный рост коэффициента G_{\perp} (3) в фазе B_{cr} при отсутствии влияния актуальных электронных переходов на $\gamma_{\perp,t}$ из-за высоких значений S .

Выводы

Представленный материал показывает новые возможности использования зависимостей $G_r(T, \lambda)$, полученных с экспериментальными значениями параметров локального поля L_j и f_j , для исследования молекулярной природы фазового перехода $SmA-B_{cr}$. Приведенные для ЖК 2O.2C первые данные о величине и характере изменения $S(T)$ при слабом фазовом переходе первого рода $SmA-B_{cr}$ демонстрируют отсутствие однозначной связи между скачком $\Delta S(T_{AB})$ и энтальпией $\Delta H(B-A)$ этого перехода в противоположность переходам первого рода $SmA-N$ [7]. Это указывает на существенные вклады в $\Delta H(B-A)$ от молекулярных степеней свободы, не влияющих на изменение S при кристаллизации смектических слоев. Учет особенностей изменения $G_r(T)$ в смектических фазах 2O.2C при фиксированном λ показал снижение отношения γ_a/γ_m при переходе $SmA-B_{cr}$. Развита здесь теория дисперсии компонент $G_r(T, \lambda)$ при заданном T дает связь величин $\lambda_r(T)$, характеризующих спектр компонент $G_r(T, \lambda)$, со значениями $S(T)$ и параметрами $S_\beta(T)$ эффективной поляризации актуальных электронных переходов, определяющих дисперсию $G_r(\lambda)$ в видимой области. Использование теоретических выражений для λ_r и экспериментальных значений λ_r позволило определить температурные зависимости величин $S_\beta(T)$ и отношения $\Lambda(T) = (\gamma_a^{(\infty)} - \gamma_{ab}) / (\gamma_m^{(\infty)} - \gamma_{mb})$ вкладов актуальных электронных переходов в значения $\gamma_r^{(\infty)} = \gamma_r(\lambda \gg \lambda_{1-\mu})$. Слабый фазовый переход $SmA-B_{cr}$ проявляется в смене возрастающих линейных зависимостей $S_\beta(T)$, $\Lambda(T)$ на убывающие с изломом в точке T_{AB} . Изменение структурной упорядоченности и свойств молекул

при переходе $SmA-B_{cr}$ происходит взаимосогласованно, что необходимо учитывать при теоретическом описании данного перехода и интерпретации усредненных по ансамблю молекулярных характеристик, определяемых экспериментально.

Данная работа выполнена в рамках проекта 0356-2015-0412 Комплексной программы Сибирского отделения РАН № П.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. Изменение средней поляризуемости молекул и анизотропии тензора Лорентца при фазовом переходе нематик – смектик А и в гомологическом ряду // *ЖФХ*. 2012. Т. 86, № 5. С. 810–818. [Aver'yanov E.M. Mean polarizability of molecules and anisotropy of the Lorentz tensor upon a nematic – smectic A phase transition: their behavior in a homologous series. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2012, **86** (5), 720–728. DOI: 10.1134/S0036024412050044].
3. Аверьянов Е. М. Новые особенности фазового перехода смектик-А – кристалл-В 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].
4. 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].
5. 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].
6. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М. : Мир, 1980. 344 с. [Chandrasekhar S. Liquid crystals. 2nd ed. Cambridge Univ. Press, 1992, 460 p.].
7. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск : Изд-во 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].
8. Arnold H. Heat capacity and enthalpy of transition of aromatic liquid crystals. *Mol. Cryst.*, 1966, **2** (1–2), 63–70. DOI: 10.1080/15421406608083060.

9. Pelzl G., Sackmann H. Birefringence and polymorphism of liquid crystals. *Symp. Faraday Soc.*, 1971, **5**, 68–78. DOI: 10.1039/SF9710500068.
10. Levelut A.M., Lambert M. Structure des cristaux liquides smectiques B. *Compt. Rend. Acad. Sci. B*, 1971, **272** (17), 1018–1021. <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k480293k/f1032.i> [image.r=1717%20avril%201971](http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k480293k/f1032.i).
11. Diel S., Brand P., Sackmann H. X-ray diffraction and polymorphism of smectic liquid crystals. I. A-, B- and C-modifications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1972, **16** (1–2), 105–116. DOI: 10.1080/15421407208083583.
12. Аверьянов Е. М. Изменение поляризуемости молекул при фазовых переходах изотропная жидкость – нематик – смектик А – кристалл В в жидком кристалле 4О.8 // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 2. С. 6–13. [Aver'yanov E.M. Change of polarizability of molecules at the isotropic liquid – nematic – smectic A – crystal B phase transitions of the liquid crystal 4O.8. *Zhid. krist. ikh prakt.ispol'z.* = *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (2), 6–13. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.6].
13. Аверьянов Е. М. Влияние нематического и смектического порядка на поляризуемость молекул жидкого кристалла этил-*p*-(4-этоксibenзилиденамино)- α -метилциннамата // *ФТТ*. 2013. Т. 55, № 11. С. 2271–2275. [Aver'yanov E.M. Influence of nematic and smectic order on polarizability of molecules of ethyl-*p*-(4-ethoxybenzylideneamino)- α -methylcinnamate liquid crystal. *Phys. Solid St.*, 2013, **25** (11), 2391–2396. DOI: 10.1134/S1063783413110048].
14. Pelzl G., Vettors D., Demus D. Orientational order of dissolved molecules in the nematic, smectic A and smectic B phases of 4-*n*-hexyloxybenzylidene-4'-*n*-hexylaniline. *Kristall und Technik*, 1979, **14** (4), 427–430. DOI: 10.1002/crat.19790140409.
15. Blinc R., Vilfan M., Seliger J. ¹⁴N NQR and orientational ordering in smectic liquid crystals. *Bull. Magn. Reson.*, 1983, **5**, 51–76.
16. Calucci L., Geppi M., Veracini C.A. A ²H NMR study of orientational order and spin relaxation in the mesogen *p*-hexyloxybenzylidene-*p'*-fluoroaniline. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1997, **303**, 415–429. DOI: 10.1080/10587259708039452.
17. Domenici V., Geppi M., Veracini C.A. NMR in chiral and achiral smectic phases: Structure, orientational order and dynamics. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2007, **50**, 1–50. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2006.10.001.
18. Beguin A., Billard J., Bonamy F., Buisine J.M., Cuvelier P., Dubois J.C., Le Barny P. Benzilidene anilin derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, **115** (1–4), 60–100. DOI: 10.1080/00268948408073741.
19. 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.
20. 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.
21. Стишов С. М., Нефедов С. Н., Зисман А. Н. Кроссовер между двумерным и трехмерным плавлением при фазовом переходе смектик-В – смектик-А в ББОА // *Письма в ЖЭТФ*. 1982. Т. 36, № 8. С. 284–287. [Stishov S.M., Nefedov S.N., Zisman A.N. Cross-over between two- and three-dimensional melting in a smectic-B – smectic-A phase transition in BBOA. *JETP Lett.*, 1982, **36** (8), 264–267].
22. 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].
23. Smith G.W., Gardlund Z.G. Liquid crystalline phases in a doubly homologous series of benzylideneanilines-textures and scanning calorimetry. *J. Chem. Phys.*, 1973, **59** (6), 3214–3228. DOI: 10.1063/1.1680463.
24. 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.
25. Mizuno M., Shinoda T., Mada H., Kobayashi S. Electronic Spectra of N-(*p*-methoxybenzylidene)-*p*-*n*-Butylaniline (MBBA). *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1978, **41** (Letters), (6), 155–160. DOI: 10.1080/00268947808070290.
26. Mizuno M., Shinoda T. Internal rotation of N-(*p*-methoxybenzylidene)-*p*-*n*-butylaniline (MBBA) and benzylidene-aniline (BA). *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1981, **69** (1–2), 103–118. DOI: 10.1080/00268948108072691.
27. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. 295 с. [Stern E.S., Timmons C.J. Electronic absorption spectroscopy in organic chemistry. 3rd ed. London: Edward Arnold Publishers, 1970, 295 p.].
28. 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].
29. 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].

Поступила в редакцию 3.08.2017 г.

Received 3 August 2017