

Влияние нематического и смектического порядка на поляризуемость молекул жидкого кристалла этил-*p*-(4-этоксипбензилиденамино)- α -метилциннамата

© Е.М. Аверьянов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: aver@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2013 г.)

Получены экспериментальные значения компонент тензора поляризуемости γ молекул жидкого кристалла этил-*p*-(4-этоксипбензилиденамино)- α -метилциннамата в нематической и смектической *A* фазах. Установлены квадратичные зависимости продольной γ_l и поперечной γ_t компонент, среднего значения $\bar{\gamma}$ и анизотропии $\Delta\gamma$ поляризуемости в обеих фазах от параметра ориентационного порядка молекул S при максимально широком интервале изменения S . Фазовый переход нематик–смектик *A* с непрерывным изменением S проявляется в виде изломов на линейных зависимостях величин $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$, γ_l от S^2 и не влияет на зависимость $\gamma_t(S^2)$. Дан вывод наблюдаемых зависимостей в рамках теории перехода нематик–смектик *A*. Выяснены причины различного влияния ориентационного и позиционного упорядочения молекул на параметры поляризуемости.

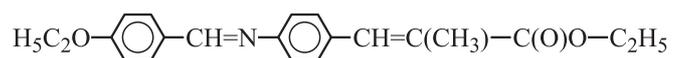
1. Введение

Природные и искусственные анизотропные молекулярные ансамбли с дальним ориентационным и квазидальним одномерным или двумерным позиционным порядком молекул перспективны в качестве элементной базы молекулярной электроники. Общей моделью таких сред являются смектические жидкие кристаллы (ЖК) типов *A* и *B*. Самоорганизация молекул в них сопровождается структурными изменениями ближнего и дальнего порядков, а также отвечающих им межмолекулярных взаимодействий. Это вызывает изменение тензора молекулярной поляризуемости γ и отражает изменение поляризации, электронной структуры и конформации молекул в среде [1]. Исследование зависимости γ от характера и степени структурной упорядоченности молекул в ЖК способствует выяснению влияния самоорганизации молекул на их физические и функциональные свойства, установлению корреляции между конформационными, ориентационными и позиционными степенями свободы молекул, пониманию особенностей фазовых переходов и молекулярной природы мезоморфизма.

Наличие дальнего ориентационного порядка молекул в ЖК и локальная анизотропия ЖК на мезоскопических масштабах налагают ограничения снизу на среднее значение $\bar{\gamma} = \text{Sp}(\gamma)/3$ [2], что означает зависимость γ от фазового состояния ЖК и температуры. Следствием симметрии одноосных нематических ЖК и отвечающего им тензорного параметра порядка \mathbf{S} с компонентами $S_{ik} = S(3n_i n_k - \delta_{ik})/2$ ($n_{i,k}$ — компоненты директора \mathbf{n}) [3] являются квадратичные зависимости продольной (γ_l), поперечной (γ_t) компонент тензора γ и величин $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$ от параметра ориентационного порядка молекул $S = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$ [4]. Здесь θ — угол между продольной осью молекулы \mathbf{l} и \mathbf{n} ,

скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по молекулярному ансамблю. В смектической *A* фазе появление волны плотности $\psi = |\psi| \exp(i\phi)$ [3] молекулярных слоев вдоль директора сопровождается ростом S [5]. Влияние этих особенностей смектического упорядочения молекул на зависимость $\gamma_{l,t}(S)$, $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ пока не исследовано.

Экспериментальное решение этой задачи возможно для ЖК с известными значениями S , плотности ρ и показателей преломления $n_j(\lambda)$ для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) директору \mathbf{n} . Наличие спектральной дисперсии $n_j(\lambda)$ в видимой области прозрачности необходимо для определения компонент L_j тензора Лоренца ($\text{Sp}\mathbf{L} = 1$) и компонент $f_j = 1 + L_j(n_j^2 - 1)$ тензора локального поля методом [6], не зависящим от модельных представлений или априорных предположений о свойствах молекул и тензоров \mathbf{L} , \mathbf{f} . Компоненты f_j связывают локальное поле световой волны $E_j^{(\text{loc})}(\omega) = f_j(\omega)E_j(\omega)$, поляризующее молекулу, с макроскопическим полем $E_j(\omega)$ световой волны в среде [1]. Этим требованиям удовлетворяет ЖК этил-*p*-(4-этоксипбензилиденамино)- α -метилциннамат (ЕЕВМ [7,8])



с температурами $T_{NA} = 77^\circ\text{C}$ и $T_{NI} = 123^\circ\text{C}$ фазовых переходов нематик–смектик *A* ($N-SmA$) и нематик–изотропная жидкость ($N-I$).

Целями настоящей работы являются исследование зависимостей $\gamma_{l,t}(S)$, $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ в нематической и смектической *A* фазах ЕЕВМ; выяснение влияния фазового перехода $N-SmA$ на эти зависимости; интерпретация наблюдаемых изменений в рамках теории фазового перехода $N-SmA$ [3,5] и установление причин этих изменений.

Таблица 1. Значения L_{\perp} , S и ρ (г/см³), использованные при определении величин $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$, $\gamma_{l,t}$ для ЖК ЕЕВМ при указанных значениях $\Delta T = T_{NI} - T$ (°C)

ΔT	L_{\perp}	S	ρ	ΔT	L_{\perp}	S	ρ
1.0	0.3881*	0.325	1.0490	45.0	0.4298 ± 0.0018	0.755	1.0842
3.0	0.3931 ± 0.0017	0.400	1.0516	46.0	0.4350 ± 0.0011	0.795	1.0874
5.5	0.4006 ± 0.0032	0.450*	1.0541*	50.5	0.4364 ± 0.0021	0.832	1.0913
8.0	0.4043*	0.485	1.0568	58.0	0.4378 ± 0.0016	0.870	1.0980
18.0	0.4149 ± 0.0020	0.580	1.0636	72.0	0.4394 ± 0.0008	0.885	1.1099
33.0	0.4238 ± 0.0015	0.678*	1.0751*				

Примечание. Звездочкой отмечены величины, полученные интерполяцией по приведенным в тексте формулам.

2. Результаты и обсуждение

При $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$ и указанных в табл. 1 реперных значениях $\Delta T = T_{NI} - T$ показатели преломления n_j для ЕЕВМ табулированы в работах [7,8]. Для отдельных точек ΔT , частично совпадающих с реперными, в работе [8] табулированы величины S , измеренные методом ЯМР, и молярные объемы $V_m = M/\rho$, где $M = 337.442$ — молекулярный вес ЕЕВМ. При непрерывном изменении S в точке T_{NA} [8] и переходе $N-SmA$, близком к переходу второго рода, в нематической фазе ЕЕВМ приближение к T_{NA} сопровождается аномальным ростом S , обусловленным локальными критическими флуктуациями $\langle |\psi|^2 \rangle$ смектического порядка [5,9]. Для исключения этой аномалии при определении значений S в реперных точках $\Delta T = 5.5$ и 33°C , далеких от T_{NA} , экспериментальная зависимость $S(\Delta T)$ при $\Delta T \leq 18^\circ\text{C}$ аппроксимировалась функцией

$$S = S_0(1 - T/T_H)^\beta \quad (1)$$

с абсолютной шкалой температур и подгоночными параметрами $S_0 = 1.138 \pm 0.035$, $\beta = 0.220 \pm 0.009$, $T_H - T_{NI} = 0.33 \pm 0.17^\circ\text{C}$. Для определения значений ρ в точках $\Delta T = 5.5$ и 33°C линейная зависимость $\rho(\Delta T)$ в интервале $\Delta T = 3-45^\circ\text{C}$ аппроксимировалась формулой

$$\rho = \rho_0 + \vartheta \Delta T \quad (2)$$

с коэффициентами $\rho_0 = 1.0499 \text{ г/см}^3$, $\vartheta = 7.634 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3 \cdot \text{K}$.

Компоненты L_j для ЕЕВМ и других гомологов данного ряда определены в работе [10] с использованием показателей преломления $n_j(\lambda)$ [7] при значениях $\lambda_1 = 0.5461 \mu\text{m}$, $\lambda_2 = 0.5893 \mu\text{m}$ и $\lambda_3 = 0.6438 \mu\text{m}$ для величин ΔT , частично совпадающих с реперными. Для определения компонент L_{\perp} в произвольных точках ΔT с известными значениями $n_j(\Delta T, \lambda)$ можно использовать связь [6,10]

$$L_{\perp}(\Delta T) = A(\lambda)L_{\perp k}(\Delta T, \lambda) + B(\lambda), \quad (3)$$

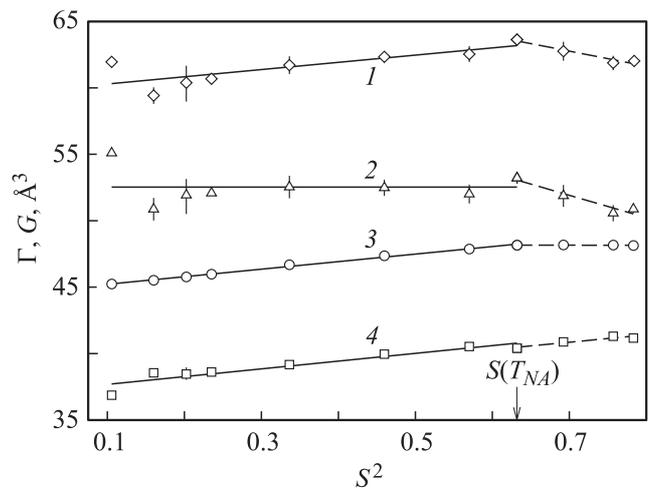
которая выполняется с высокой точностью и инвариантна относительно фазовых переходов $N-SmA-SmB$.

Здесь $L_{\perp k}(\Delta T, \lambda) = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$, $Q = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})/(\bar{\epsilon} - 1)$, $\epsilon_j = n_j^2$ и $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$. Величины L_{\perp} для ЕЕВМ в реперных точках $\Delta T = 1$ и 8°C получены по формуле (3) с использованием значений $n_j(\Delta T, \lambda_2)$ [8] и известных коэффициентов $A(\lambda_2) = 1.4859$, $B(\lambda_2) = -0.1526$ [10].

Для одноосного ЖК с одноосными молекулами компоненты поляризуемости γ_j , усредненные по молекулярным ориентациям относительно директора, связаны с компонентами ϵ_j и L_j соотношением [1]

$$\epsilon_j = 1 + 4\pi N\gamma_j[1 + L_j(\epsilon_j - 1)] \quad (j = \parallel, \perp), \quad (4)$$

где N — число молекул в единице объема. Отсюда находятся параметры $\bar{\gamma} = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$, $\Delta\gamma = (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})/S$, $\gamma_l = \bar{\gamma} + 2\Delta\gamma/3$, $\gamma_t = \bar{\gamma} - \Delta\gamma/3$. Их зависимость от S^2 показана на рисунке. Ошибки величин $\bar{\gamma}$ и γ_l , связанные с ошибками определения компонент L_{\perp} , не видны в масштабе рисунка. В нематической фазе ЕЕВМ температурное изменение параметров $\bar{\gamma}$, $\gamma_{l,t}$, и $\Delta\gamma$ хорошо



Зависимость величин γ_l (1), $\Delta\gamma$ (2), $\bar{\gamma}$ (3) и γ_t (4) от S^2 в нематической и смектической А фазах ЕЕВМ при $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$. Кривая 1 (4) смещена вниз (вверх) на 20 (10) Å^3 . Сплошные и штриховые линии — зависимости (5) и (7) в нематической и смектической фазах. Стрелкой показано значение $S(T_{NA})$.

Таблица 2. Коэффициенты (\AA^3) зависимостей (5), (7) для указанных величин Γ, G при $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$

Γ, G	Γ_0	Γ_2	G_0	G_2
γ_l	79.75	5.44	90.71	-11.35
γ_t	27.10	5.83	27.00	5.51
$\Delta\gamma$	52.65	-0.36	63.71	-16.86
$\bar{\gamma}$	44.65	5.68	48.23	-0.10

аппроксимируется функцией

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_2 S^2 \tag{5}$$

с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Разброс величин $\gamma_{l,t}$ и $\Delta\gamma$ вблизи T_{NI} обусловлен неточностью значений S [8] в этой области высоких температур. Зависимость (5) выполняется в максимально широком для известных нематиков интервале изменения S^2 , который вдвое больше, чем для 4-*n*-алкил-4'-цианобифенилов (*n*CB) [1] и 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина (MBVA) [4]. Это показывает, что отсутствие слагаемых следующих порядков по S в (5) является следствием симметрии нематической фазы [4], а не низких значений S .

Коэффициенты Γ_0 функций $\Delta\gamma(S), \bar{\gamma}(S)$ отвечают равновесным значениям $\Delta\gamma_i, \bar{\gamma}_i$ в изотропной фазе. В нематической фазе зависимости величин $\xi_1 = \Delta\gamma - \Delta\gamma_i, \xi_2 = \bar{\gamma} - \bar{\gamma}_i$ от S имеют вид [4]

$$\xi_1 = S^2 \frac{\chi_1(\eta_1 - \eta_2\chi_2/\chi_m)}{1 - \chi_1\chi_2/\chi_m^2}, \quad \xi_2 = S^2 \frac{\chi_2(\eta_2 - \eta_1\chi_1/\chi_m)}{1 - \chi_1\chi_2/\chi_m^2}. \tag{6}$$

Здесь постоянные коэффициенты удовлетворяют неравенствам $\eta_{1,2} > 0, \chi_{1,2,m} > 0$ и $\chi_m/\chi_1 > \chi_2/\chi_m$ [4], которые определяют возможные сочетания знаков $\xi_{1,2}$ в нематической фазе. Запрещены варианты $\xi_{1,2} \leq 0$, при которых ни одна из функций $\xi_{1,2}(S)$ не является возрастающей. В дополнение к известным вариантам $\xi_{1,2} > 0$ (*n*CB [1], MBVA [4]), $\xi_1 > 0, \xi_2 \approx 0$ (цианфениловый эфир гептилкоричной кислоты [1]) и $\xi_1 < 0, \xi_2 > 0$ (4-нитрофенил-4'-октилоксибензоат [1]) для нематической фазы ЕЕВМ наблюдается новый допустимый вариант $\xi_1 \approx 0, \xi_2 > 0$. Последний из возможных вариантов с $\xi_1 > 0, \xi_2 < 0$ пока не обнаружен.

Фазовый переход $N-SmA$ в ЕЕВМ с отсутствием изменения S при $T = T_{NA}$ и заметным дополнительным ростом S в смектической фазе практически не влияет на зависимость (5) для γ_i и проявляется в виде изломов при $T = T_{NA}$ на линейных зависимостях $\Gamma(S^2)$ для $\gamma_l, \Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$. Для смектической фазы ЕЕВМ формула (5) принимает вид

$$G = G_0 + G_2 S^2 \tag{7}$$

с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Коэффициенты формул (5), (7) связаны соотношением

$G_0 = \Gamma_0 + (\Gamma_2 - G_2)S_{NA}^2, S_{NA} = S(T_{NA})$. Отличие зависимости (7) в смектике от зависимости (5) в нематике обусловлено влиянием смектической волны плотности $\psi = |\psi| \exp(i\varphi)$ на параметры $\bar{\gamma}, \gamma_{l,t}$ и $\Delta\gamma$ вследствие слоистости смектика и дополнительного роста S , индуцированного этой слоистостью [3,5]. Получим формулу (7) для величины $G = \bar{\gamma}$. Как инвариант тензора γ величина $\bar{\gamma}(I_1, I_2)$ в смектической фазе является функцией инвариантов $I_1 = \text{Sp}(S^2) \propto S^2, I_2 = |\psi|^2$. В низшем приближении по модулям S и $|\psi|$ функция $G = \bar{\gamma}$ имеет вид

$$G = \Gamma_0 + \Gamma_2 S_N^2 + \kappa |\psi|^2, \tag{8}$$

где $S_N(\Delta T)$ — аналитическое продолжение зависимости $S(\Delta T)$ из нематической фазы в смектическую без учета влияния слоистости среды на величину S . Изменение S , обусловленное слоистостью смектика, дается выражением [3]

$$S - S_N = \xi \chi |\psi|^2. \tag{9}$$

Здесь ξ — константа связи параметров порядка S и $|\psi|$ в свободной энергии смектика [3]. Для продольной восприимчивости χ нематической фазы используем представление [11]

$$\chi = S'_N / (aS_N), \tag{10}$$

где $S'_N = dS_N/d(\Delta T), a = 2\Delta H / (T_{NI}S_{NI}^2), \Delta H$ — скрытая теплота перехода $N-I, S_{NI} = S(T_{NI})$. При широком интервале нематической фазы и отсутствии скачка S в точке T_{NA} , как для ЕЕВМ, зависимость $S'_N(\Delta T)$ вблизи T_{NA} слабая [1,11] и в (10) можно принять $S'_N(\Delta T) \approx S'_N(T_{NA}) = S'_{NA}$. Подстановка (10) в (9) с учетом $2S_N \approx S + S_N$ дает связь

$$g_2(S^2 - S_N^2) = \kappa |\psi|^2, \tag{11}$$

где $g_2 = \kappa a / (2\xi S'_{NA})$. При $g_2 \propto \kappa < 0$ и условии

$$\Gamma_2(S_N^2 - S_{NA}^2) = |\kappa| \cdot |\psi|^2 \tag{12}$$

выполняется соотношение $G = \Gamma_0 + \Gamma_2 S_{NA}^2 = \text{const}$, которое наблюдается для ЕЕВМ. Используя в (12) связь $S_N^2 - S_{NA}^2 \approx 2S_{NA}S'_{NA}(T_{NA} - T)$ и зависимость $|\psi|^2 = |\psi_0|^2(T_{NA} - T)$ для перехода второго рода $N-SmA$ в ЕЕВМ, получаем $|\kappa| = 2\Gamma_2 S_{NA} S'_{NA} / |\psi_0|^2$.

Связь (11) позволяет преобразовать формулу (8) к виду

$$G = \Gamma_0 + (\Gamma_2 - g_2)S_N^2 + g_2 S^2. \tag{13}$$

Пренебрежение различием S_N и S_{NA} или учет неравенства $S_{NA}^2 \gg (S_N^2 - S_{NA}^2)$ сводит выражение (13) к формуле (7) с $g_2 = G_2$. Таким образом, экспериментальная зависимость (7) для $G = \bar{\gamma}$ получает объяснение в рамках теории перехода $N-SmA$ [3,5], а излом на линейной зависимости $\Gamma(S^2)$ при $T = T_{NA}$ является следствием соотношений (9), (10) и отсутствия скачка S в точке T_{NA} .

Формулы (9)–(11), (13) справедливы и для слабых переходов $N-SmA$ первого рода в ЖК с достаточно широким интервалом нематической фазы. В этом случае зависимости (5) и (7) будут разделены областью $S_N^2 - S_A^2$, где S_N и S_A — значения S в нематической и смектической фазах при $T = T_{NA}$. Для сильных переходов $N-SmA$ первого рода в ЖК с узким интервалом нематической фазы и сильным изменением $S'_N(\Delta T)$ в окрестности T_{NA} следует ожидать нарушения зависимости (7) при $S \geq S_A$.

Зависимость (7) для величин $\gamma_{i,t}$ и $\Delta\gamma$ указывает на возможность использования для них формул (8), (11), (13). Различие коэффициентов Γ_2 и G_2 определяется конкуренцией влияния ориентационного и слоевого упорядочения молекул на параметр G в смектической фазе. Причинами этого влияния являются диполь-дипольные индукционные взаимодействия молекул и стерические межмолекулярные взаимодействия (эффекты плотной упаковки), которые приводят к изменению положения уровней, сил осцилляторов и поляризации молекулярных переходов. Наибольшему влиянию стерических взаимодействий подвержены силы осцилляторов молекулярных переходов, которые чувствительны к изменению конформации (углов внутреннего вращения) молекулярных фрагментов, связанных электронным сопряжением [12]. Такие переходы обычно поляризованы вдоль длинной оси молекулы I и не влияют на значение γ_i .

Обсудим причины наблюдаемого изменения параметров $\gamma_{i,t}$, $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$ для ЕЕВМ при переходе $N-SmA$. Диполь-дипольные индукционные взаимодействия ориентационно-упорядоченных стержнеобразных молекул приводят к возрастанию (снижению) компоненты $\gamma_i(\gamma_i, \Delta\gamma)$ и слабо влияют на $\bar{\gamma}$ [13]. В нематической фазе ЕЕВМ зависимость (5) для γ_i обусловлена данным типом межмолекулярных взаимодействий. В смектической фазе ЕЕВМ слабая модуляция плотности при переходе $N-SmA$ второго рода слабо влияет на коэффициент $G_2 \approx \Gamma_2$, в результате чего зависимости (5) и (7) совпадают.

Изменение параметров γ_i , $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$ определяется диполь-дипольными индукционными взаимодействиями молекул и изменением их конформации. Электронная структура молекулы ЕЕВМ чувствительна к углу φ_1 между анилиновым фенильным кольцом (Ph) и терминальным фрагментом $CH=C(CH_3)$, а также к углу φ_2 между этим кольцом и мостиковым фрагментом $CH=N$ [14]. Угол φ_1 контролирует сопряжение ароматического остова молекулы ЕЕВМ с электроноакцепторным фрагментом $C(O)O$, лежащим в одной плоскости с фрагментом $CH=C(CH_3)$. Угол φ_2 определяет электронные сопряжения типа $n-\pi$ и $\pi-\pi$ между фрагментом $CH=N$ и анилиновым кольцом, а также силы осцилляторов $F_{n\pi}(\varphi_2)$ и $F_{\pi\pi}(\varphi_2)$ длинноволновых электронных $n-\pi^*$ - и $\pi-\pi^*$ -переходов, поляризованных вдоль связи $N-Ph$ [15]. Для отдельной молекулы справедливы выражения $F_{n\pi}(\varphi_2) \propto \sin^2 \varphi_2$, $F_{\pi\pi}(\varphi_2) \propto \cos^2 \varphi_2$ [14]. Из-за малости угла $\beta \approx 10^\circ$ [4,14] между связью $N-Ph$ и молекулярной осью I изменение углов φ_k влияет на

компоненту $\gamma_i(\varphi_k)$ поляризуемости отдельной молекулы и практически не влияет на компоненту γ_i . Для ЖК параметрами конформационного состояния молекулярного ансамбля являются средние по ансамблю величины $Q_k = \langle \cos^2 \varphi_k \rangle$, от которых зависят измеряемые значения $F_{n\pi}(Q_k)$, $F_{\pi\pi}(Q_k)$ и $\gamma_i(Q_k)$. Изменение параметров Q_k в нематической и смектической фазах относительно их значений Q_{ki} в изотропной фазе согласно зависимости [1,16]

$$Q_k = Q_{ki} + p_k S^2 + q_k |\psi|^2 \quad (14)$$

обуславливает подобные зависимости $F_{n\pi}(S, |\psi|)$, $F_{\pi\pi}(S, |\psi|)$ [1,14], которые вносят вклад в (5), (7) для γ_i , $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$. Особенностью молекул ЕЕВМ является то, что из-за электроноакцепторных свойств фрагмента $C(O)O$ снижение угла φ_1 увеличивает угол φ_2 [14], что приводит к дополнительной связи $Q_2 = Q_2^{(0)} + \mu Q_1$, где $Q_2^{(0)} = Q_2(Q_1 = 0)$, $\mu = (dQ_2/dQ_1)_{Q_1=0} < 0$. В результате положительное изменение величин γ_i , $\Delta\gamma$, $\bar{\gamma}$ с ростом Q_1 в ЖК сопровождается отрицательным изменением этих величин за счет снижения Q_2 . Баланс этих вкладов определяет значения Γ_2 и G_2 .

В нематической фазе ЕЕВМ баланс вкладов Q_k в $\Gamma_2(\bar{\gamma})$ положительный, а значение $\Gamma_2/\Gamma_0 = 0.127$ совпадает с той же величиной для нематической фазы МВВА [4], что и следовало ожидать из-за сходства химической и электронной структур этих молекул. Отметим близость значений $\Gamma_2(\bar{\gamma})$ и $\Gamma_2(\gamma_i)$, обусловленных разными причинами. Переход ЕЕВМ в смектическую фазу с дополнительным повышением Q_1 за счет повышения плотности упаковки молекул в слоях сопровождается отрицательным балансом вкладов Q_k в $g_2(\bar{\gamma})$ и взаимной компенсацией этих вкладов в $G_2(\bar{\gamma}) \approx 0$.

Для $\Gamma_2(\gamma_i) = 3\Gamma_2(\bar{\gamma}) - 2\Gamma_2(\gamma_i)$ в нематической фазе положительный вклад Q_k от слагаемого $\Gamma_2(\bar{\gamma})$ частично компенсируется отрицательным вкладом диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий от слагаемого $\Gamma_2(\gamma_i)$, и величина $\Gamma_2(\gamma_i)$ близка к той же величине для γ_i и $\bar{\gamma}$. В смектической фазе из-за $G_2(\bar{\gamma}) \approx 0$ величина $G_2(\gamma_i) = 3G_2(\bar{\gamma}) - 2G_2(\gamma_i)$ почти целиком определяется удвоенным отрицательным вкладом межмолекулярных взаимодействий от слагаемого $G_2(\gamma_i)$.

Для $\Gamma_2(\Delta\gamma) = 3[\Gamma_2(\bar{\gamma}) - \Gamma_2(\gamma_i)]$ в нематической фазе положительный вклад Q_k от слагаемого $\Gamma_2(\bar{\gamma})$ компенсируется отрицательным вкладом диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий от слагаемого $\Gamma_2(\gamma_i)$, в результате чего $\Gamma_2(\Delta\gamma) \approx 0$. В смектической фазе из-за $G_2(\bar{\gamma}) \approx 0$ величина $G_2(\Delta\gamma) = 3[G_2(\bar{\gamma}) - G_2(\gamma_i)]$ почти целиком определяется утроенным отрицательным вкладом $G_2(\gamma_i)$ от диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий.

3. Заключение

Представленные экспериментальные данные об изменении величин $\gamma_{i,t}$, $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$ в нематической и смекти-

ческой A фазах ЕЕВМ свободны от априорных предположений и модельных представлений о ненаблюдаемых свойствах молекул или тензоров \mathbf{L} , \mathbf{f} . Зависимости (5) и (7) для величин $\gamma_{l,t}$, $\Delta\gamma$, $\bar{\gamma}$ в нематической и смектической фазах обусловлены симметрией этих фаз и отвечающих им параметров порядка. Для ЕЕВМ зависимость (5) выполняется в максимально широком интервале изменения S среди известных ЖК. Характер изменения величин $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$ в нематической фазе ЕЕВМ соответствует новому варианту изменения этих величин, который совпадает с одним из возможных вариантов, предсказанных ранее [4]. Зависимость (7), впервые полученная здесь экспериментально и теоретически, является следствием взаимодействия нематического (\mathbf{S}) и смектического (ψ) параметров порядка и справедлива для фазовых переходов $N-SmA$ второго рода и слабых переходов первого рода. Пересечение зависимостей (5) и (7) для ЕЕВМ в точке T_{NA} перехода $N-SmA$ является следствием непрерывного изменения S в этой точке.

В формулах (5), (7) для $\gamma_{l,t}$, $\Delta\gamma$, $\bar{\gamma}$ значения G_2 , G_2 определяются балансом противоположных по знаку вкладов от диполь-дипольных индукционных межмолекулярных взаимодействий и от изменения параметров $Q_{1,2}$ конформационного состояния молекул. Для γ_t ($\bar{\gamma}$) величины $G_2 \approx G_2$ ($G_2 \neq G_2$) определяются первым (вторым) из этих факторов. Влияние смектического упорядочения молекул на коэффициент $G_2 \approx 0$ для $\bar{\gamma}$ может быть связано со специфическим для молекулы ЕЕВМ взаимодействием конформационных степеней свободы, приводящим к убывающей зависимости $Q_2(Q_1)$. Величины G_2 для γ_l , $\Delta\gamma$ целиком обусловлены вкладом диполь-дипольных индукционных межмолекулярных взаимодействий. Зависимость (7) вводит тензор γ в качестве новой молекулярной характеристики, изменяющейся взаимосогласованно с параметром порядка $|\psi|$. Это расширяет возможности экспериментального изучения особенностей данного перехода.

Список литературы

- [1] Е.М. Аверьянов. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Наука, Новосибирск (1999). 552 с.
- [2] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **135**, 194 (2009).
- [3] П. Де Жен. Физика жидких кристаллов. Мир, М. (1977). 400 с.
- [4] Е.М. Аверьянов. ФТТ **55**, 10, 2020 (2013).
- [5] С. Чандрасекар. Жидкие кристаллы. Мир, М. (1980). 344 с.
- [6] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **137**, 705 (2010).
- [7] G. Pelzl, H. Sackmann. Symp. Faraday Soc. **5**, 68 (1971).
- [8] A. Hauser, G. Pelzl, C. Selbmann, D. Demus, S. Grande, A. Petrov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **91**, 97 (1983).
- [9] K.-C. Lim, J.T. Ho. Phys. Rev. Lett. **40**, 944 (1978).
- [10] Е.М. Аверьянов. ЖФХ **86**, 810 (2012).
- [11] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **97**, 855 (1990).
- [12] H. Suzuki. Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules. Academic Press, N.Y.-London (1967). 567 p.
- [13] Е.М. Аверьянов, В.Ф. Шабанов. Кристаллография **26**, 174 (1981).
- [14] Е.М. Аверьянов. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2004). 470 с.
- [15] M. Mizuno, T. Shinoda. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **69**, 103 (1981).
- [16] Е.М. Аверьянов. ФТТ **24**, 2839 (1982).