

ния 0,4, с понижением темп-ры S увеличивается до значений 0,6—0,8. Нек-рые лиотропные нематич. Ж. к. двуосны. Упорядочение как длинных, так и коротких осей молекул описывается тензором S_{ik} более общего вида. Тензор S_{ik} более общего вида служит также параметром порядка для описания фазового перехода I рода из изотропной жидкости в холестерич. Ж. к. При этом двуосность структуры возрастает с увеличением её спиральной закрученности, характеризуемой волновым вектором $q=2\pi/h$, где h — шаг спирали. В узком температурном интервале вблизи точки изотропно-холестерич. перехода — у нек-рых веществ существуют т. н. голубые фазы, обладающие двуосностью и спиральной закрученностью вдоль неск. направлений. Голубые фазы имеют кубич. пространств. решётку, к-рая образуется неск. волновыми векторами q_α .

В смектич. фазе A ориентац. порядок приближённо фиксирован (директор L ориентирован вдоль оси z , $S(r)=const$), а параметром трансляц. порядка (в образце огранич. размеров), описывающим переход II рода в нематич. фазу, служит изменение плотности вещества $\delta\rho(z)=\Psi\cos(kz+\alpha)$, где Ψ — амплитуда, α — фаза, k — волновое число структуры. Существуют смектич. фазы A, изменение плотности к-рых характеризуется двумя волновыми числами k_1, k_2 и соответственно двумя амплитудами Ψ_1, Ψ_2 и фазами α_1, α_2 . При этом числа k_1 и k_2 могут быть как соразмерны (кратны друг другу), так и несоизмерны.

В смектич. фазах B параметром порядка служат периодич. изменение плотности вещества в плоскости xy $\delta\rho(x,y)$ либо тензор, характеризующий ориентац. порядок межмолекулярных связей в плоскости xy . В первом случае переход между фазами A и B — I рода, во втором — может быть фазовым переходом II рода.

В смектич. фазе C (рис. 8) приближённо фиксированы степень ориентац. порядка S и изменение плотности вещества $\delta\rho(z)$, а параметром порядка, описывающим переход II рода в фазу A, служит отклонение δL директора L от оси z . В системе хиральных молекул переход II рода из фазы A в фазу C сопровождается возникновением спонтанной электр. поляризации \mathcal{P}

фазами A и C угол наклона молекул в фазе C имеет степенную температурную зависимость с критич. индексом $\beta \approx 1/3$ и т. д. В нек-рых органич. соединениях наблюдаются т. н. возвратные жидкокристаллические фазы, появляющиеся при охлаждении вещества ниже темп-ры существования первичных нематич., холестерич. и смектич. фаз.

Существуют лиотропные и термотропные Ж. к., имеющие двумерные структуры (рис. 14), описываемые ф-цией плотности $\rho(xy)$: у них твёрдые решётки (гексагональные и квадратные) составлены из жидких столбиков, вдоль к-рых центры масс молекул расположены беспорядочно. Двумерной решёткой обладают мн. Ж. к., состоящие из дискообразных молекул (рис. 3).

Анизотропия магнитных и электрических свойств. В соответствии с симметрией Ж. к. все их характеристики — ф-ции параметра ориентац. порядка. Отличное от 0 значение S_{ik} приводит к сильной анизотропии физ. свойств, описываемых тензорами $\epsilon_{ik}, \chi_{ik}, \sigma_{ik}$ и κ_{ik} . Для Ж. к., обладающих цилиндрич. симметрией (нематич., смектич. Ж. к. в фазе A), тензор диамангн. восприимчивости имеет вид:

$$\chi_{ik} = \chi_{\perp} \delta_{ik} + \chi_a (L_i L_k), \quad (2)$$

где $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, $\chi_{\parallel}, \chi_{\perp}$ — значения восприимчивости для направлений параллельного и перпендикулярного L , δ_{ik} — символ Кронекера. Аналогичный вид имеют и остальные тензоры. Большинство Ж. к. диамагнитны, т. е. $\chi_a = [(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3] < 0$. Исключение составляют вещества, молекулы к-рых содержат свободные радикалы, обладающие пост. магн. моментом. В то же время знак анизотропии χ_a может быть различен для разных соединений (обычно $\chi_a > 0$; $\chi_a < 0$ характерна для Ж. к., молекулы к-рых содержат не бензольные, а циклогексановые кольца).

Анизотропия диэлектрич. проницаемости ϵ_a нематич. и смектич. Ж. к. в фазе A также может иметь разный знак. Величины $\epsilon_a < 0$ характерны для молекул, обладающих дипольным моментом, направленным перпендикулярно длинной оси молекулы (напр., в МББА такую составляющую даёт метокси-группа), а значения $\epsilon_a > 0$ — для молекул с продольным расположением дипольного момента, как, например, в 4-октил-4-цианбифениле (рис. 12).

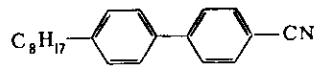


Рис. 12. Структурная формула 4-октил-4-цианбифенила (дипольная группа CN).

Знак и величина ϵ_a , заключённые в интервале от ~ -10 до $+40$, играют решающую роль в электроопич. поведении нематич. Ж. к. Пороговые поля переориентации пропорц. $\epsilon_a^{-1/2}$, а времена включения $\sim \epsilon_a^{-1}$. Частотная зависимость ϵ и ϵ_a объясняется в рамках теории Дебая полярных жидкостей (см. *Диэлектрики, Диэлектрическая проницаемость*). При этом анизотропия межмолекулярных взаимодействий учитывается введением потенц. барьера, затрудняющего свободные повороты молекул вокруг их коротких осей. В результате нематич. и смектич. Ж. к. в фазе A имеют два характерных времени дебаевой релаксации τ_{\parallel} и τ_{\perp} . Для вращения молекул вокруг длинных осей τ_{\perp} лежат в диапазоне, характерном для изотропных жидкостей, а для вращения вокруг коротких осей времена τ_{\parallel} на неск. порядков величины больше.

Оптические свойства. Для нематич. и смектич. Ж. к. в фазе A эллипсоид диэлектрич. проницаемости одноосен (см. *Индикатриса, Кристаллооптика*). Резкое отличие оптич. свойств одноосных Ж. к. от свойств одноосных твёрдых кристаллов проявляется, однако, в области высоких интенсивностей света, где для Ж. к. характерна большая нелинейность, вызванная молекулярной переориентацией в электр. поле световой волны (см. *Нелинейная оптика*).

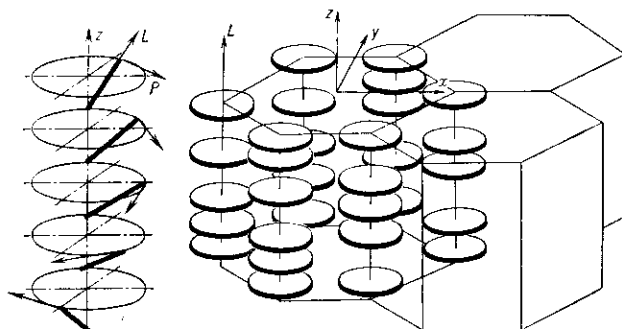


Рис. 10. Ориентация директора L и электрической поляризации \mathcal{P} в хиральной смектич. фазе C.

Рис. 11. Двумерная кристаллическая решётка в жидком кристалле, состоящем из дискообразных молекул.

вследствие отсутствия плоскостей симметрии в хиральной фазе C (рис. 10). Вектор спонтанной поляризации \mathcal{P} перпендикулярен кристаллич. оси z и директору L , причем его абс. значение пропорц. $|\delta L|$. В хиральной фазе C пространство распределения $\mathcal{P}(r)$ и $L(r)$ неоднородны и, так же как в холестерич. Ж. к., концы этих векторов образуют в пространстве спираль.

Фазовые переходы II рода в Ж. к., как и в твёрдых кристаллах, сопровождаются критическими явлениями. Напр., в окрестности точки перехода между Ж. к. нематич. и смектич. типа A аномально возрастает теплоёмкость; в окрестности точки перехода между смектич.