

Размерность мезогенных молекул как атомных кластеров

© Е.М. Аверьянов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: aver@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2004 г.)

Поставлен и решен (в рамках компьютерного моделирования и аналитически) вопрос о массовой размерности D мезогенных молекул как атомных кластеров. Для широкого круга соединений различных химических классов показано, что остовы дискогенных молекул лакунарной (стержнеобразной или планкообразной) формы, образующих нематические или колоночные дискотические (каламитные) фазы, имеют дробную размерность $1 < D_c < 2$ ($D_c \approx 1$). Установлена зависимость размерности D_c от симметрии, конформации и структурно-химических особенностей молекулярного остова. Показано, что в области периферийных гибких цепей обоих типов молекул размерность D_{ch} может быть меньше или больше единицы в зависимости от конформации цепей. Получено аналитическое выражение для D_{ch} , объясняющее результаты численного эксперимента.

1. Введение

Наблюдаемый в настоящее время интерес к физическим и химическим свойствам частиц нанометрового размера и состоящим из них кластерам с дробной массовой размерностью $D < 3$ [1,2] делает актуальным вопрос о размерности молекул как атомных кластеров. Это представляет особый интерес для мезогенных молекул, состоящих из десятков-сотен атомов и отличающихся большим разнообразием химических структур и форм [3–9]. Последние непосредственно определяют характер упаковки молекул в конденсированном состоянии и анизотропию их локального координационного окружения, тип образуемых (каламитных или дискотических) жидких кристаллов (ЖК) и мезофаз (нематических, смектических, колоночных), относящихся к каждому из этих типов ЖК.

Форма молекул отражает распределение силовых центров по молекулярному объему и влияет на анизотропию межмолекулярных взаимодействий, характер межмолекулярных корреляций, степень ориентационной упорядоченности молекул в ЖК, взаимосвязь ориентационных степеней свободы молекул с конформационными и характер фазовых переходов. Например, дискогенные молекулы обычно имеют плоский центральный ароматический остов и радиально расходящиеся от него гибкие алифатические цепи достаточной длины [5,10]. Рыхлая (лакунарная [1]) форма таких молекул с осью статистической симметрии C_k ($k \geq 2$) характеризуется наличием больших пустот-лакун (lacuna — впадина, полость, углубление) между фрагментами остова или периферийными цепями с большим свободным объемом, приходящимся на каждую цепь, и возрастанием этого объема по мере удлинения цепей. Это способствует высокой конформационной подвижности цепей, которая проявляется в температурной зависимости $S(T)$ параметра ориентационного порядка молекул в дискоидных нематиках N_D [11,12] и снижении S в фазах N_D и N_{Dre} с ростом длины цепей [13,14].

Массовая размерность D дискогенных молекул лакунарной формы в области молекулярного остова и периферийных цепей может объяснить причины больших различий между значениями S для нематиков N_D , следующими из эксперимента [11–14] и предсказываемыми современными вариантами молекулярно-статистической теории и компьютерного моделирования (см. [14] и ссылки в ней). На основе анализа этих данных в работе [14] был поставлен вопрос о размерности реальных дискогенных молекул и сделано предположение, что им отвечает значение $D < 2$.

Цели настоящей работы: численное и аналитическое исследование массовой размерности для репрезентативного набора известных мезогенных планкообразных и лакунарных молекул различных химических классов; выяснение того, как размерность таких молекул D_c (в области остова) и D_{ch} (в области периферийных цепей) зависит от симметрии, размеров, структурно-химических особенностей и конформации фрагментов молекулярного остова, длины и конформации цепей. Особенности исследуемых объектов и детали их компьютерного моделирования рассмотрены в разделе 2. Раздел 3 включает результаты численного исследования размерности D_c . В разделе 4 представлены результаты численного и аналитического исследования размерности D_{ch} . В заключении кратко суммированы основные результаты работы и выводы.

2. Объекты исследования и их модели

Структурные формулы исследованных соединений представлены на рис. 1. Среди них симметричные молекулы NPh [4,7], $nNPh$ [4,15], $nONPh$; **1** и **7** [15] с распространенными среди каламитных ЖК остовами стержнеобразной или планкообразной формы, дискогенные молекулы **2** [3,16] и **3** [3,4,6], модельная молекула **4** для сравнения с **1–3** и хорошо известные молекулы **5, 6, 8, 9** (*a-d*) и **10** (*a-c*) [3–7,10], образу-

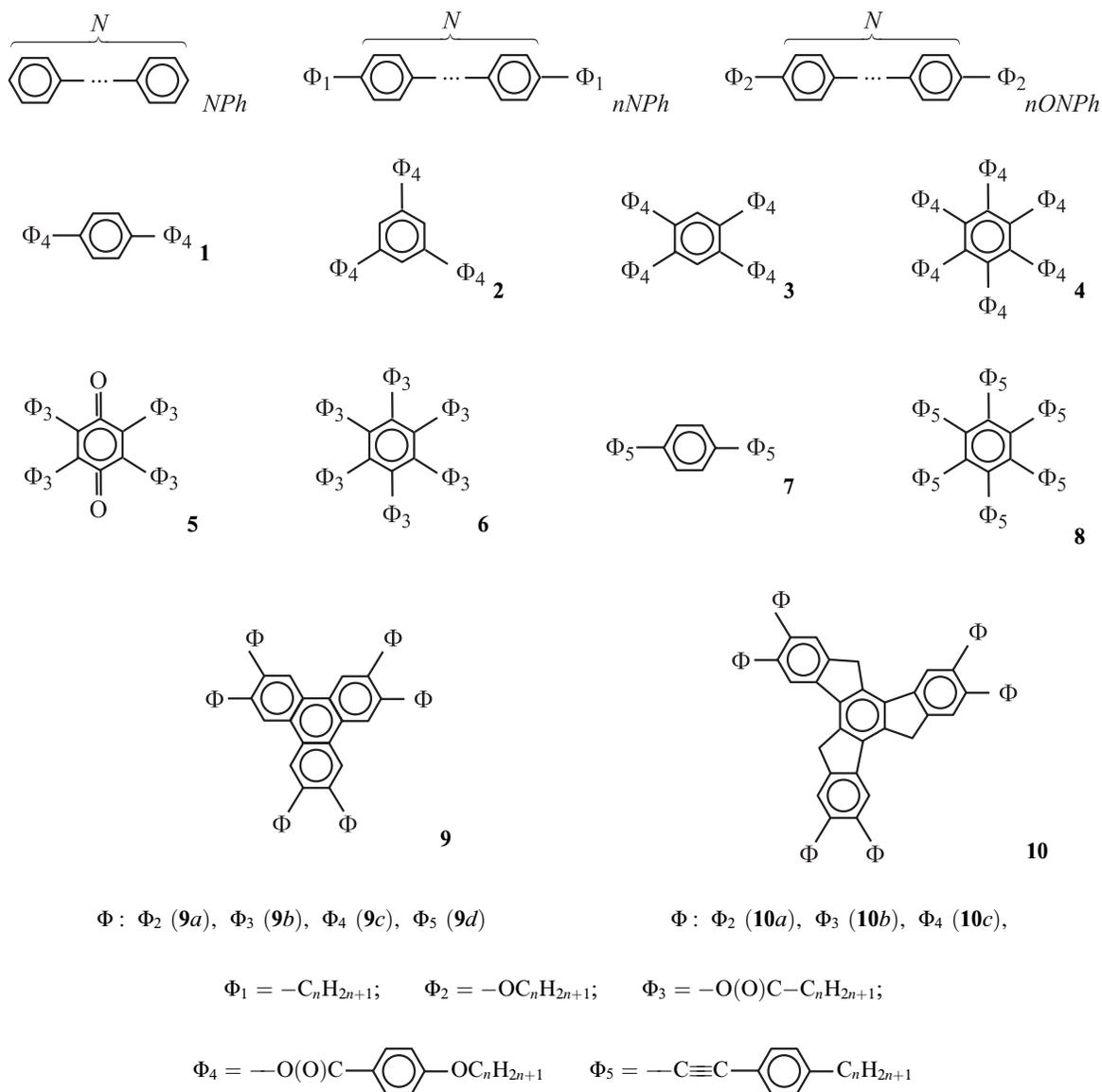


Рис. 1. Объекты исследования.

ющие нематическую и (или) колоночные фазы. Для отдельных гомологов соединений **8** [11,12], **9(c)** [14] и **10b** [12,13] исследована ориентационная упорядоченность обычных, возвратных или инверсных нематических фаз. Среди выбранных соединений присутствуют дискогенные молекулы с осью статистической симметрии C_k второго (**3,5**), третьего (**2,9,10**) и шестого порядков (**4,6,8**), причем для молекул **10(a-c)** в каждом из трех плечей остова, связанных осью симметрии C_3 , два фрагмента Φ находятся в симметрично-неэквивалентных положениях. Рассматриваемые дискогенные молекулы отличаются структурой, размерами и лакуарностью центрального фрагмента остова, а также структурой фрагментов Φ_1 – Φ_5 , присоединение которых в разной степени увеличивает поперечник остова и степень его лакуарности.

Во избежание частностей, не существенных для качественных и количественных результатов анализа, каждая молекула моделируется кластером, состоящим из одинаковых атомов-шаров радиуса r , центры которых совпадают с центрами атомов С и О в остове и алкильных (алкоксильных) цепях молекулы, без учета различий между ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов С, О и групп CH , CH_2 , CH_3 . Все валентные связи $C-C$, $C\equiv C$, $C-O$, $C=O$ полагаются равными $l = 2r$. Все валентные углы в молекулярных остовах и фрагментах Φ_k принимаются равными 120° (за исключением молекул **10(a-c)** с правильными пяти- и шестиугольниками в остове), а валентный угол $C-C-C$ для алкильных цепей полагается равным тетраэдрическому 109.47° . Все линейные размеры приведены далее в условных единицах, которым соответствует $r = 3.5$.

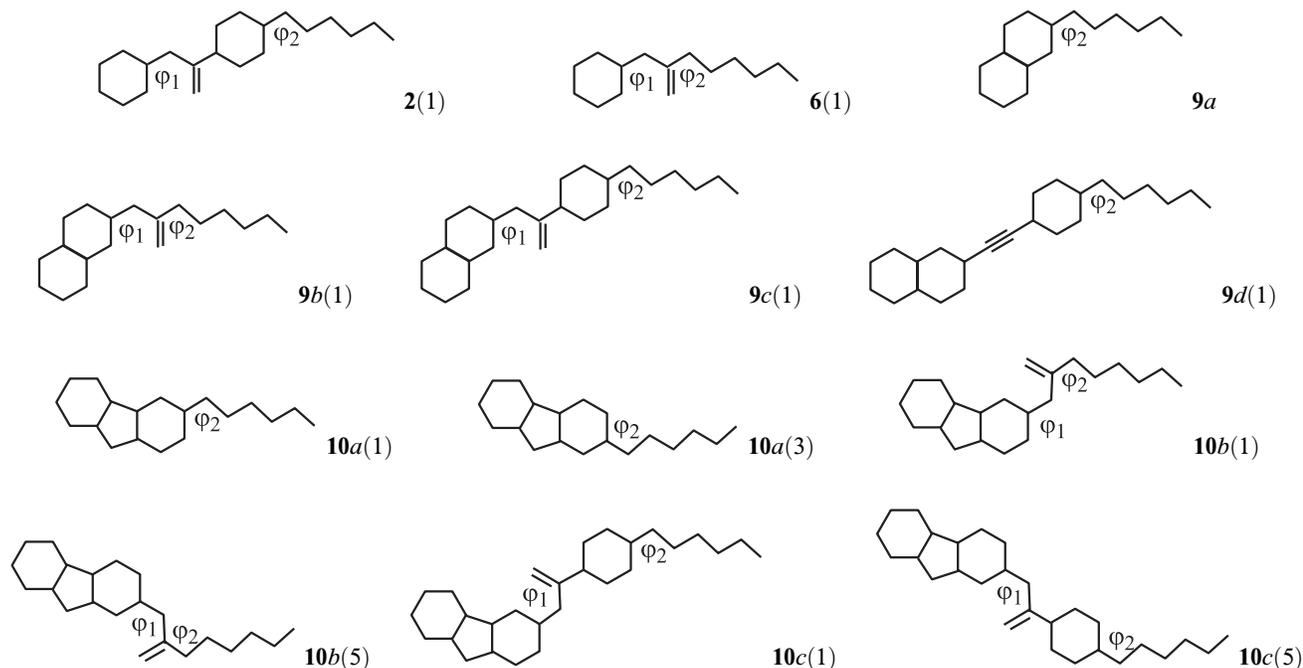


Рис. 2. Конформеры периферийных молекулярных фрагментов для исследованных соединений.

На рис. 2 показаны базовые конформации фрагментов Φ_k с шестью (пятью) атомами С в алкильной (алкоксильной) цепи. Другие конформации, получаемые из базовых при изменении угла φ_1 между плоскостью C(O)O и O-фенильным кольцом остова или угла φ_2 между плоскостью углеродного скелета периферийной алкильной (акоксильной) цепи в трансконформации и плоскостью связанного с ней фенильного кольца или

группы C(O)O, приведены в табл. 1. Для всех конформеров с фрагментом Φ_4 плоскость C(O)O совпадает с плоскостью связанного с ней С-фенильного кольца. Используемые далее обозначения типа $9b(1/3)$ означают, что в каждом из трех плечей остова молекулы $9b$ один из фрагментов Φ_3 имеет конформацию $9b(1)$, а другой — конформацию $9b(3)$, причем идентичные конформеры в каждом из плечей связаны между собой

Таблица 1. Двугранные углы для указанных конформеров

Конформер	2(1)	2(2)	6(1)	6(2)	9a	9b(1)	9b(2)
φ_1	0–2 π		0–2 π		–	0	
φ_2	0	$\pm\pi$	0	$\pm\pi$	0	0	$\pm\pi$
Конформер	9b(3)	9b(4)	9c(1)	9c(2)	9c(3)	9c(4)	9d(1)
φ_1	$\pm\pi$		0		$\pm\pi$		–
φ_2	0	$\pm\pi$	0	$\pm\pi$	0	$\pm\pi$	0
Конформер	9d(2)	10a(1)	10a(2)	10a(3)	10a(4)	10b(1)	10b(2)
φ_1	–	–		–		0	
φ_2	$\pm\pi$	0	$\pm\pi$	0	$\pm\pi$	0	$\pm\pi$
Конформер	10b(3)	10b(4)	10b(5)	10b(6)	10b(7)	10b(8)	10c(1)
φ_1	$\pm\pi$		0		$\pm\pi$		0
φ_2	$\pm\pi$	0	0	$\pm\pi$	$\pm\pi$	0	0
Конформер	10c(2)	10c(3)	10c(4)	10c(5)	10c(6)	10c(7)	10c(8)
φ_1	0	$\pm\pi$		0		$\pm\pi$	
φ_2	$\pm\pi$	$\pm\pi$	0	0	$\pm\pi$	$\pm\pi$	0

Таблица 2. Параметры N_c , R_c , ρ_c , D_c , D_{ch} и b_{ch} , полученные из компьютерного моделирования молекул указанных соединений при различных конформациях периферийных фрагментов

Соединение	$n2Ph$	$n3Ph$	$n4Ph$	1(1)	1(2)	2(1)	2(2)	3(1)
$N_c(R_c)$	12(21)	18(31.5)	24(42)	24(42.8)		33(42.8)		42(42.8)
ρ_c	0.679	1.793	1.463	1.833		1.452		1.233
D_c	1.612	1.025	1.128	0.998		1.224		1.391
D_{ch}	0.814	0.786	0.769	0.770	0.780	0.813	0.821	0.837
b_{ch}	0.973	0.973	0.977	0.993	0.959	0.993	0.959	0.993
Соединение	3(2)	4(1)	4(2)	5(1)	5(2)	6(1)	6(2)	8
$N_c(R_c)$	42(42.8)	60(42.8)		20(22)		24(22)		54(45.5)
ρ_c	1.233	0.989		1.026		0.799		1.090
D_c	1.391	1.634		1.582		1.788		1.489
D_{ch}	0.844	0.862	0.868	0.904	0.879	0.995	0.959	0.933
b_{ch}	0.959	0.993	0.959	1.011	0.923	1.011	0.923	0.967
Соединение	9a	9b(1) 9b(2)	9b(3)	9b(4)	9b(1/3) 9b(2/3)	9b(1/4) 9b(2/4)	9c(1) 9c(2)	9c(1/3) 9c(2/3)
$N_c(R_c)$	18(22)	36(31.5)		36(34.3)		36(34.3)		72(53.2)
ρ_c	1.186	0.944		1.166		1.122		1.050
D_c	1.464	1.630		1.472		1.503		1.561
D_{ch}	1.109	0.973	1.005	1.018	1.009	1.017	0.890	0.899
b_{ch}	1.011	0.973	0.983	0.914	0.999	0.971	0.970	1.010
Соединение	9c(1/4) 9c(2/4)	9d(1)	9d(2)	10a(1/4) 2/3,2/4)	10b(1/5)	10b(2/6)	10b(2/7)	10b(1/8)
$N_c(R_c)$	72(54.5)	66(56.7)		27(31.5)	45(41.6)		45(43.1)	
ρ_c	1.116	1.334		1.389	1.133		1.188	
D_c	1.503	1.367		1.339	1.466		1.438	
D_{ch}	0.922	0.966	0.984	$1 < D_{ch} \leq D_c$	0.988	0.984	0.973	1.009
b_{ch}	0.975	0.983	0.949	0.993*	0.930	0.874	0.892	0.931
Соединение	10b(3/6)	10b(4/5)	10c(1/5)	10c(2/6)	10c(2/7)	10c(1/8)	10c(3/6)	10c(4/5)
$N_c(R_c)$	45(43.1)		81(62.8)		81(63.7)		81(62.8)	
ρ_c	1.299		1.052		1.077		1.098	
D_c	1.377		1.506		1.491		1.466	
D_{ch}	1.016	$1 < D_{ch} \leq D_c$	0.891	0.895	0.881	0.906	0.901	0.931
b_{ch}	0.995	0.913	0.955	0.853	0.908	0.932	1.011	0.956

* Для $10a(2/3)$ и $10a(2/4)$ $b_{ch} = 0.914$.

молекулярной осью симметрии C_3 . Следует отметить, что для молекул **1–6** ($nNPh$, $nOPh$, **7, 8** и конформеров **9b(1,2)**, **9c(1,2)**) представленные далее результаты не зависят от угла $\varphi_1(\varphi_2)$, а для молекул NPh , $nNPh$ и $nOPh$ — от двугранных углов между фенильными кольцами.

В численном эксперименте подсчитывается число $N(R)$ атомов-шаров внутри сферы радиуса R , центр которой совпадает с центром молекулярного остова. Вследствие идентичности атомов масса $M(R)$ части молекулы, охваченной сферой, изменяется согласно $M(R) \sim N(R)$. Для фрагмента Φ_3 ($\Phi_{4,5}$) принимается, что группа $C(O)O$ (фенильное кольцо) входит в состав остова замещаемой молекулы. Радиусы R_c остовов и числа $N_c = N(R_c)$ атомов в них для конформеров исследованных соединений приведены в табл. 2.

3. Размерность молекул в области остовов

Зависимости $\lg N(R)$ от $\lg R$ характеризуются производной

$$D(R) = \frac{d \lg N(R)}{d \lg R}. \quad (1)$$

Для всех рассматриваемых соединений и их конформеров зависимости $\lg N(R)$ от $\lg R$ имеют два линейных участка с разными значениями $D(R) \approx \text{const}$ для области остовов ($R \leq R_c$) и периферийных цепей ($R > R_c$). Для области остовов во всех случаях хорошо выполняется формула

$$\lg N(R) = a_c + D_c \lg R \quad (2)$$

с постоянными коэффициентами a_c , D_c . Наблюдаемые отклонения отдельных точек от этой зависимости в

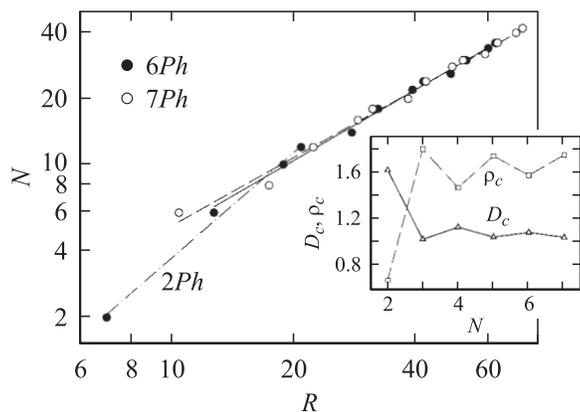


Рис. 3. Зависимость $N(R)$ для молекул NPh . На вставке — зависимость параметров ρ_c , D_c от числа N фенильных колец для тех же молекул.

основном обусловлены учетом тех значений R , при которых величина $N(R)$ изменяется на целое число атомов. Использование непрерывного изменения $M(R)$ сглаживает эти отклонения. В интервале изменения $R \leq R_c$ зависимость $N(R)$ можно аппроксимировать выражением

$$N(R) = \rho_c (R/r)^{D_c} \quad (3)$$

с дробной размерностью $D = D_c$. Префактор ρ_c характеризует плотность заполнения молекулярного остова атомами и зависит от формы и химической структуры остова. Коэффициенты формулы (2) получены с использованием опции Statistics (Linear Regression) пакета Sigma Plot 8.0. Параметры ρ_c , D_c для исследованных соединений приведены в табл. 2. Для молекул NPh , $nNPh$ и $nONPh$ с $N \geq 3$ при определении D_c не учитывались значения $R = 7$, $N = 2$.

Из рис. 3 и табличных данных видно, что для молекул NPh , $nNPh$ и $nONPh$ ($N \geq 3$) и **1** значения D_c близки к единице, что оправдывает характеристику формы этих молекул как линейной. Уменьшение ширины молекулы **7** (появление лакун) между центральным и концевыми фенильными кольцами остова снижает D_c до 0.885, тогда как соседство двух плоских фенильных колец в остове молекул $2Ph$, $n2Ph$ и $nO2Ph$ значительно повышает D_c , приближая остов этих молекул к остовам дискогенных молекул. Четно-нечетная альтернатива параметров $\rho_c(N)$ и $D_c(N)$ для молекул NPh при изменении числа N фенильных колец (вставка на рис. 3) показывает различие первых соединений данного ряда с четными и нечетными значениями N , а также высокую чувствительность параметров ρ_c , D_c к подобным особенностям структуры остова.

Значения $1 < D_c < 2$ для дискогенных молекул показывают неадекватность принятой в литературе характеристики формы таких молекул, как дискообразной (disk(disc)-like, disk(disc)-shaped), которой отвечает зависимость (3) с $D_c = 2$. Более адекватным представля-

ется определение рыхлой формы дискогенных молекул как лакунарной.

Рассмотрим зависимость D_c от числа q радиально расходящихся фрагментов остова и параметров R_c , N_c . При $R_c = \text{const}$ рост N_c и числа q фрагментов Φ_4 в ряду соединений **1–2–3–4** сопровождается близким к линейному росту $D_c(q)$ при нерегулярном изменении индекса k для оси симметрии C_k молекулы. Аналогично возрастает D_c и при переходе **7 → 8** (**5 → 6**) с ростом числа фрагментов Φ_5 (Φ_3) от двух (четырёх) до шести при близком наклоне графика $D_c(q)$ в этих трех случаях (вставка на рис. 4). Более плотное заполнение круга с радиусом R_c фрагментами остова с ростом их числа q приближает D_c к 2.

При $q = \text{const}$ рост R_c в ряду **6–4–8** (**5–3**) сопровождается ростом лакун между фрагментами остова и снижением D_c . Аналогичная закономерность наблюдается в ряду **9b(1,2)–9c(1,2)–9d(1,2)**. Увеличение лакун, сопровождаемое снижением D_c , имеет место и при одинаковых замещающих фрагментах Φ в случае перехода **9a → 10a** (**9b → 10b**, **9c → 10c**) за счет более высоких значений R_c и более высокой рыхлости незамещенного остова молекулы **10** по сравнению с остовом незамещенной молекулы **9**. Однако более сильное относительное возрастание N_c по сравнению с R_c при переходе от конформеров **10b** к конформерам **10c** или **9c** сопровождается повышением D_c .

При $N_c = \text{const}$ и $q = \text{const}$ значения R_c и D_c могут зависеть от конформации замещающих периферийных фрагментов Φ . При переходах **9b(1,2) → 9b(3,4)**, **9c(1,2) → 9c(1/3, 2/3, 1/4, 2/4)**, **10b(1/5, 2/6) → 10b(1/8, 2/7)** и **10c(1/5, 2/6) → 10c(1/8, 2/7)** наблюдаются рост R_c и снижение D_c , тогда как для переходов **9b(3,4) → 9b(1/3, 2/3, 1/4, 2/4)** и **10b(1/8, 2/7) → 10b(3/6, 4/5)** при неизменном R_c значение D_c в первом случае возрастает, а во втором убывает. В этих случаях малого изменения R_c значение D_c в основном определяется плотностью заполнения площади остова атомами замещающих фрагментов Φ .

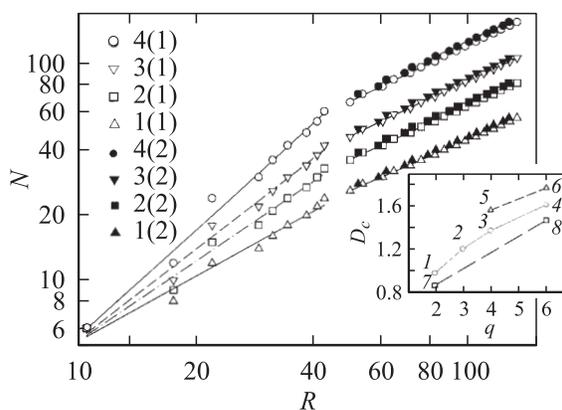


Рис. 4. Зависимость $N(R)$ для указанных соединений. На вставке — зависимость параметра D_c от числа q радиально расходящихся фрагментов остова для молекул **1–8**.

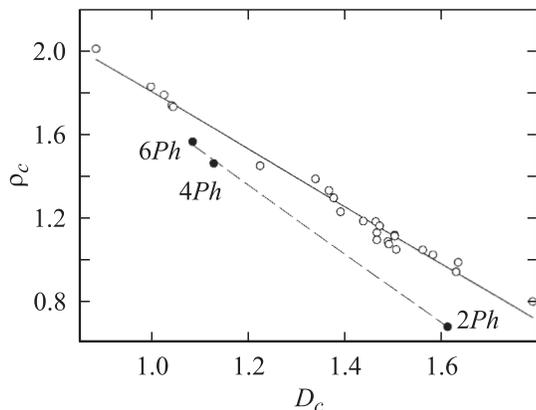


Рис. 5. Корреляция между значениями ρ_c и D_c для исследованных соединений.

На рис. 5 показана корреляционная зависимость между коэффициентами ρ_c и D_c формулы (3) для всех исследованных соединений и их конформеров. Без учета молекул NPh ($N = 2, 4, 6$) эта зависимость аппроксимируется формулой

$$\rho_c = b - fD_c \quad (4)$$

с параметрами $b = 3.186$, $f = 1.378$ и коэффициентом корреляции 0.985. При $D_c = 1$ значение $\rho_c = 1.808$ превышает $\rho_c = 1$ для линейной цепочки шаров и отражает особенности химической структуры остовов у планкообразных мезогенных молекул типа **1,7** с наличием плоских мостиковых фрагментов и (или) фенильных колец, повышающих значение ρ_c . При $D_c = 2$ плотность $\rho_c = 0.430$ упаковки атомов в остовах рассматриваемых здесь моделей молекул вдвое меньше, чем значение $\rho_c = \pi/(12)^{1/2} \approx 0.907$ для плотной гексагональной упаковки шаров в плоскости при $R \gg r$ [2]. Для молекул NPh ($N = 2, 4, 6$) приведенная на рис. 5 зависимость (4) с параметрами $b = 3.349$, $f = 1.657$ и коэффициентом корреляции 0.999 дает значение $\rho_c(D_c = 1) = 1.692$, близкое к тому же для других соединений.

4. Размерность молекул в области периферийных цепей

Как видно из рис. 4, 6 для исследованных соединений и их конформеров в области $R > R_c$ зависимость $\lg N(R)$ от $\lg R$ близка к линейной и в первом приближении ее можно аппроксимировать формулой

$$\lg N(R) = a_{ch} + D_{ch} \lg R \quad (5)$$

с постоянными коэффициентами a_{ch} , D_{ch} . Эти эффективные значения массовой размерности молекулы в области цепей D_{ch} , усредненные по длине цепей, содержащих 16 атомов, приведены в табл. 2. Из нее видно, что для разных объектов наблюдаются случаи $D_{ch} < 1$ и $D_{ch} > 1$.

При $R_c = \text{const}$ рост N_c и числа q цепей, приходящихся на молекулу, в ряду соединений **1–2–3–4** сопровождается монотонным ростом $D_{ch} < 1$. Аналогично изменяется D_{ch} и при переходе **7 → 8** (**5 → 6**) с ростом числа цепей от двух (четырех) до шести. Таким образом, более плотное заполнение цепями шарового слоя между сферами с радиусами R_c и R по мере роста числа цепей соответствует приближению D_{ch} к 1.

Для молекул $nNPh$ с ростом N , N_c и R_c величина $D_{ch} < 1$ монотонно уменьшается. Аналогичная закономерность наблюдается при переходах **6 → 4** (**5 → 3**) и **9b(1, 2) → 9c(1, 2)**. При переходах **9b(1/3, 2/3) → 9c(1/3, 2/3)**, **9b(1/4, 2/4) → 9c(1/4, 2/4)** и **10b(3/6, 4/5) → 10c(3/6, 4/5)** неравенство $D_{ch} > 1$ изменяется на противоположное, что показывает сильную зависимость D_{ch} от параметров N_c и R_c . Для эффективных значений $D_{ch} < 1$ ($D_{ch} > 1$) с ростом R значение $D(R)$ (1) слабо возрастает (снижается), приближаясь к единице.

Для области $R > R_c$ введем производную

$$b_{ch}(R) = \frac{d \ln[N(R) - N_c]}{d \ln(R - R_c)}. \quad (6)$$

Для ряда рассматриваемых соединений зависимости $\lg[N(R) - N_c]$ от $\lg(R - R_c)$ показаны на рис. 6. Для гомологов с $n > 2$ эти зависимости близки к линейным и хорошо аппроксимируются формулой

$$\lg[N(R) - N_c] = C_{ch} + b_{ch} \lg(R - R_c) \quad (7)$$

с постоянными коэффициентами C_{ch} и b_{ch} . Эти эффективные значения b_{ch} приведены в табл. 2. Для большинства соединений выполняется неравенство $b_{ch} \leq 1$, а отличие значений $b_{ch} > 1$ от единицы лежит в пределах ошибки определения b_{ch} . Для исследованных соединений наблюдаются оба типа неравенств $D_{ch} < b_{ch}$, $D_{ch} > b_{ch}$ и равенство $D_{ch} = b_{ch}$ для **9b(1, 2)**. На примере соединений $n2Ph$ – $n4Ph$ видно, что величина b_{ch} менее чувствительна к изменению параметров N_c и R_c , чем величина D_{ch} . При $R_c = \text{const}$ рост N_c и числа q цепей, приходящихся на молекулу в ряду соединений **1–2–3–4**, так же как при переходе **7 → 8** (**5 → 6**), не влияет на значение b_{ch} . Для всех соединений и их конформеров величина b_{ch} гораздо сильнее зависит от конформации периферийных фрагментов остова и цепей, чем величина D_{ch} .

Перейдем к объяснению отмеченных особенностей изменения $D(R)$, D_{ch} , $b_{ch}(R)$ и b_{ch} . Рассмотрим молекулу лакунарной (планкообразной) формы с осью статистической симметрии C_k ($k \geq 2$), проходящей через центр молекулярного остова перпендикулярно его плоскости (перпендикулярно продольной оси остова). Пусть каждый из q фрагментов остова, связанных между собой осью симметрии C_k , имеет m периферийных цепей, каждая из которых находится в определенной конформации. Тогда для рассматриваемой здесь модели

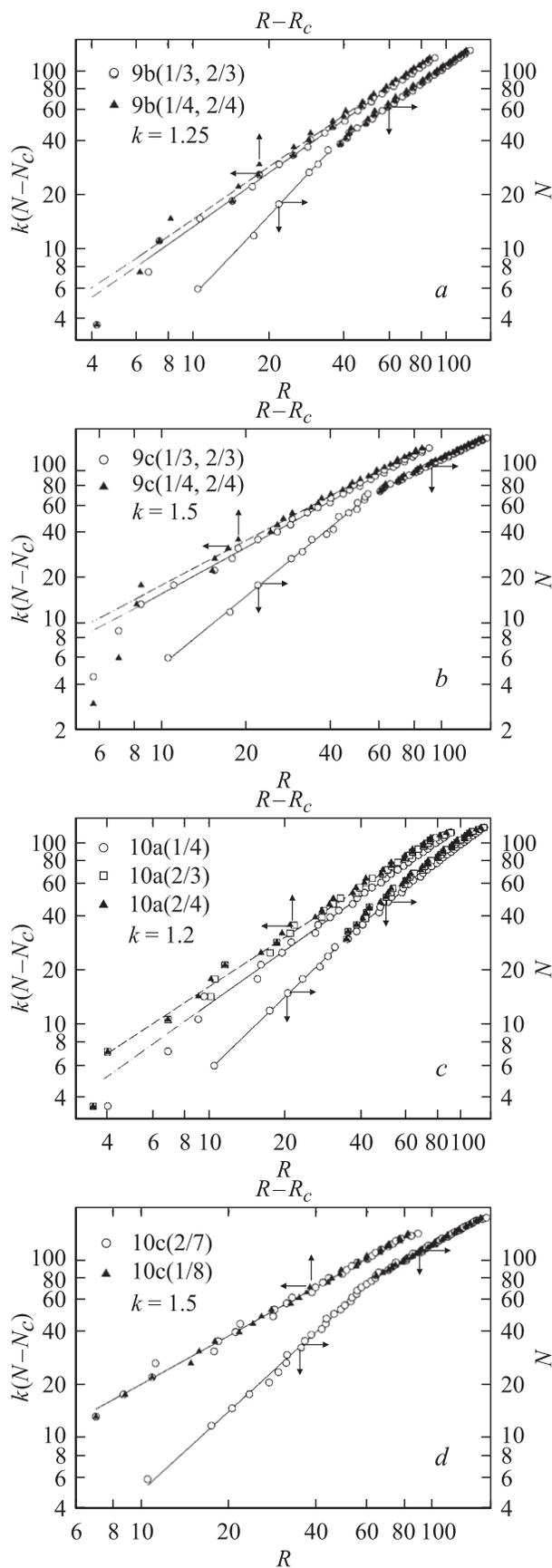


Рис. 6. Зависимости $N(R)$ и $k(N-N_c)$ от $(R-R_c)$ для указанных соединений.

молекулы-кластера, все цепи которой расположены в области $R > R_c$, можно записать

$$N(R) = N_c + \frac{q}{2r} (R - R_c) \sigma(R). \quad (8)$$

Функция $\sigma(R)$ дается выражением

$$\sigma(R) = \sum_{i=1}^m \kappa_p^{(i)}(R). \quad (9)$$

Индекс i нумерует цепи в отдельном фрагменте остова, p — индекс четности атомов С в цепи. Функция $\kappa_p^{(i)}(R)$, свойства которой будут рассмотрены далее, зависит от конформации цепи и угла отклонения оси цепи в трансконформации от направления радиус-вектора $\mathbf{R}_c^{(0)}$, связывающего центр остова с центром атома C_0 , к которому присоединена цепь. Из (8) следует выражение

$$\sigma(R) = \frac{2r[N(R) - N_c]}{q(R - R_c)}, \quad (10)$$

удобное для получения функции $\sigma(R)$ из результатов компьютерного моделирования.

Из (6) с учетом (8) получаем

$$b_{ch}(R) = 1 + (R - R_c) \frac{d \ln \sigma(R)}{dR}. \quad (11)$$

Как будет показано далее, для цепей, находящихся в трансконформации и составляющих не слишком большие углы с направлением $\mathbf{R}_c^{(0)}$, зависимость $\sigma(R)$ слабая и убывающая, а с ростом R функция $\sigma(R)$ стремится к некоторому предельному значению. Этому соответствуют значения $b_{ch}(R) \leq 1$ и приближение $b_{ch}(R)$ к единице с ростом R . Для рассматриваемых здесь гомологов со значениями n в интервале $2 \leq n \leq 16$ возрастание разности $(R - R_c)$ с ростом n в формуле (11) компенсирует снижение $\sigma(R)$ и объясняет соотношение $b_{ch}(R) \approx b_{ch}$ и наблюдаемую зависимость (7).

Подстановка (8) в (1) дает связь

$$D(R) = \frac{R[N(R) - N_c]}{N(R)(R - R_c)} b_{ch}(R) \equiv D_0(R) b_{ch}(R). \quad (12)$$

При $R \gg R_c$ и $N(R) \gg N_c$ имеем $D_0(R) \approx 1$ и $D(R) \approx b_{ch}(R)$. Пренебрежение зависимостью $\sigma(R)$ соответствует в (10) пропорциональности $[N(R) - N_c] \sim (R - R_c)$ и равенству $D(R) = D_0(R)$. Полагая в этом случае $[N(R) - N_c]/(R - R_c) \equiv \text{tg } \alpha$ и $N(R)/R \equiv \text{tg } \theta(R)$, запишем $D_0(R)$ в виде

$$D_0(R) = \text{tg } \alpha / \text{tg } \theta(R). \quad (13)$$

В случае $\alpha < \theta(R)$ выполняется неравенство $D_0(R) < 1$, которое отвечает большинству рассмотренных соединений. Для $\alpha > \theta(R)$ имеем $D_0(R) > 1$, что наблюдается для молекул **9a**, **9b(3,4,1/3,2/4)**, **10a(1/4, 2/3, 2/4)** и **10b(1/8, 3/6, 4/5)**. При $\alpha < \theta(R)$ [$\alpha > \theta(R)$] с ростом R

угол $\theta(R)$ медленно уменьшается (увеличивается), приближаясь к углу α , а значение $D_0(R)$ возрастает (убывает), стремясь к единице. Зависимость $D_0(R)$ может быть заметна для молекул с низкими значениями N_c и R_c , что и наблюдается для соединений $n2Ph$, **5**(1, 2), **9a** и **10a**(1/4, 2/3, 2/4).

При $D_0(R) < 1$ слабое уменьшение функции $\ln \sigma(R)$ с ростом R в (11), (12) частично компенсирует возрастание $D_0(R)$ по мере удлинения цепей и обуславливает наблюдаемое приближительное постоянство $D(R) \approx D_{ch} < 1$. В случае $D_0(R) > 1$, наоборот, снижение $\ln \sigma(R)$ с ростом R в (11), (12) усиливает снижение $D(R)$ с ростом длины цепей, что имеет место для молекул **9a**, **10b**(4/5) и видно на рис. 6, с для молекул **10a**(1/4, 2/3, 2/4).

Одинаковое предельное значение $D_{ch}(n \rightarrow \infty) = 1$ для немагонных планкообразных и лакунарных молекул с длинными периферийными цепями показывает изоморфность этих типов молекул в данном пределе в отношении величины D_{ch} . Это объясняет близость предельных значений $t_l = t_c(n \rightarrow \infty)$ температуры фазового перехода $N_D - I$ при удлинении только одной из цепей молекулы **8** или одновременном удлинении всех цепей молекулы **9c** [17].

Рассмотрим основные свойства функции $\kappa_p^{(i)}(R)$ для четных и нечетных гомологов цепи, имеющей трансформацию. Будем для простоты считать, что углеродный скелет цепи расположен в одной плоскости с вектором $\mathbf{R}_c^{(0)}$ и вектором $\mathbf{R}_{2n}^{(0)}$ ($\mathbf{R}_{2n+1}^{(0)}$), связывающим центр остова с центром четного (нечетного) атома в цепи. Схема расположения этих векторов показана на рис. 7. Для четных атомов в цепи имеем точное выражение

$$R_{2n}^{(0)} = [R_c^{(0)} + r_{2n}] \left\{ 1 - \frac{2r_{2n}R_c^{(0)}[1 - \cos(\beta \pm \gamma)]}{[R_c^{(0)} + r_{2n}]^2} \right\}^{1/2}, \quad (14)$$

где $r_{2n} = 2nl \cos \beta$ — расстояние между центрами атомов C_0 и C_{2n} . Знаки «+» и «-» перед γ соответствуют схемам (a) и (b) на рис. 7, связанным между собой поворотом цепи вокруг связи $C_0 - C_1$ на угол 180° . С учетом неравенства $2r_{2n}R_c^{(0)}/[R_c^{(0)} + r_{2n}]^2 \leq 1/2$ при $\gamma = 0$, $\cos \beta = (2/3)^{1/2}$ имеем $(1 - \cos \beta) \approx 0.184$, и в (14) можно ограничиться приближением

$$R_{2n}^{(0)} = R_c^{(0)} + r_{2n} \frac{2nl \cos \beta + R_c^{(0)} \cos(\beta \pm \gamma)}{2nl \cos \beta + R_c^{(0)}}, \quad (15)$$

которое лучше выполняется при большом различии между r_{2n} и $R_c^{(0)}$, а также при $[1 - \cos(\beta - \gamma)] \ll 1$. С учетом выражений $R_{2n} = r + R_{2n}^{(0)}$, $R_c = r + R_c^{(0)}$, $2r = l$ и формулы (15) из соотношения

$$2n = \kappa_{2n}(R_{2n} - R_c)/l \quad (16)$$

получаем

$$\kappa_{2n} = \frac{2nl \cos \beta + R_c^{(0)}}{\cos \beta [2nl \cos \beta + R_c^{(0)} \cos(\beta \pm \gamma)]} \quad (n \geq 1). \quad (17)$$

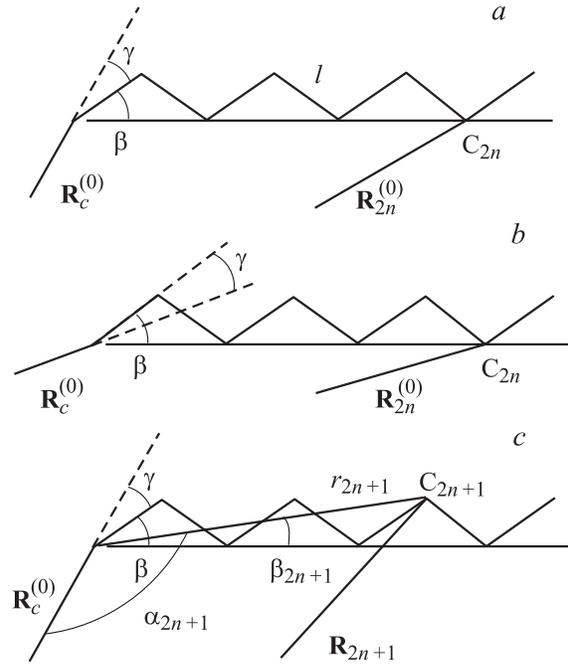


Рис. 7. Относительное расположение векторов $\mathbf{R}_c^{(0)}$, $\mathbf{R}_p^{(0)}$ и углеродного скелета цепи.

При $\cos \beta = (2/3)^{1/2}$ отсюда следуют неравенство $\kappa_{2n} \geq (3/2)^{1/2} \approx 1.225$; неравенство $\kappa_{2n} < 3/2$ для $\gamma = 0$; монотонное снижение κ_{2n} с приближением к $(3/2)^{1/2}$ по мере роста n или по мере снижения разности $(\beta - \gamma)$ при фиксированном n ; рост κ_{2n} по мере роста суммы $(\beta + \gamma)$ или отношения $R_c^{(0)}/l$. При $\beta - \gamma = 0$ все четные атомы цепи лежат на продолжении вектора $\mathbf{R}_c^{(0)}$ и $\kappa_{2n} = (3/2)^{1/2}$. Таким образом, при $0 \leq (\beta - \gamma) \leq \beta$ функция $\kappa_{2n}(R)$ является убывающей и значения $\kappa_{2n}(R)$ заключены в узком интервале, так что зависимостью $\kappa_{2n}(R)$ в (9) можно пренебречь.

Для нечетных атомов в цепи рассмотрим сначала случай $\gamma = 0$. В том же приближении, что и для формулы (15), следует выражение

$$R_{2n+1}^{(0)} = R_c^{(0)} + l + r_{2n} \cos \beta \frac{(2n+1)l + R_c^{(0)}}{2nl \cos \beta + R_c^{(0)} + l}, \quad (18)$$

которое отличается от (15) при $\gamma = 0$ заменой $R_c^{(0)}$ на $R_c^{(0)} + l = R_1^{(0)}$. С учетом $R_{2n+1} = r + R_{2n+1}^{(0)}$ и формулы (18) из соотношения

$$2n+1 = \kappa_{2n+1}(R_{2n+1} - R_c)/l = \kappa_{2n+1}[(R_{2n+1} - R_1)/l + 1] \quad (19)$$

получаем

$$\kappa_{2n+1} = (2n+1) \left[1 + (2n \cos^2 \beta) \frac{(2n+1)l + R_c^{(0)}}{2nl \cos \beta + l + R_c^{(0)}} \right]^{-1}. \quad (20)$$

Для $n = 0$ имеем $\kappa_1 = 1$. Это объясняет отклонение значений $\lg[N(R) - N_c]$ от линейной зависимости (7) на

рис. 6, *a-c* для первых гомологов соединений, имеющих конформеры с $\gamma = 0$. В формуле (20) дробное выражение в скобках изменяется в интервале $1 - (3/2)^{1/2}$, и при $n \gg 1$ эта формула сводится к

$$\kappa_{2n+1} = (3/2) \frac{[2n(2/3)^{1/2} + 1]l + R_c^{(0)}}{(2n+1)l + R_c^{(0)}}. \quad (21)$$

При $2n(2/3)^{1/2} \gg [1 + R_c^{(0)}/l]$ значение κ_{2n+1} стремится к $(3/2)^{1/2}$. В случае выполнения обратного неравенства $[1 + R_c^{(0)}/l] \gg 2n$ в (20) имеет место монотонное возрастание функции $\kappa_{2n+1} = 3(2n+1)/(4n+3)$ с ростом n . Поскольку отсюда следует $\kappa_3 = 9/7 \approx 1.286 > (3/2)^{1/2}$, это свидетельствует о немонотонном изменении κ_{2n+1} (20) с ростом n (о наличии максимума).

В случае $\gamma \neq 0$ из схемы *c* рис. 7 следует $\alpha_{2n+1} = \pi - (\beta \pm \gamma) + \beta_{2n+1}$, с учетом чего при выполнении $[1 - \cos(\beta \pm \gamma - \beta_{2n+1})] \ll 1$ имеем

$$R_{2n+1}^{(0)} = R_c^{(0)} + r_{2n+1} \frac{r_{2n+1} + R_c^{(0)} \cos(\beta \pm \gamma - \beta_{2n+1})}{r_{2n+1} + R_c^{(0)}}. \quad (22)$$

Подстановка этого выражения в (19) дает

$$\kappa_{2n+1} = \frac{l(2n+1)}{r_{2n+1}} \left[\frac{r_{2n+1} + R_c^{(0)}}{r_{2n+1} + R_c^{(0)} \cos(\beta \pm \gamma - \beta_{2n+1})} \right]. \quad (23)$$

Для $n = \gamma = 0$, $r_1 = l$, $\beta_1 = \beta$ отсюда получаем $\kappa_1 = 1$. При $n = \beta - \gamma = 0$ и $R_c^{(0)} \gg l$ имеем $\kappa_1 = (3/2)^{1/2}$. В случае $n > 1$ с хорошей точностью справедливы соотношения

$$\begin{aligned} r_{2n+1} &= l(2n+1) \cos \beta [1 + \operatorname{tg}^2 \beta / (2n+1)^2]^{1/2} \\ &\approx l(2n+1)(2/3)^{1/2} [1 + (1/4)/(2n+1)^2], \\ \cos(\beta \pm \gamma - \beta_{2n+1}) &= \frac{l(2n+1) \cos \beta}{r_{2n+1}} \left[\cos(\beta \pm \gamma) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\operatorname{tg} \beta}{(2n+1)} \sin(\beta \pm \gamma) \right] \approx [1 + (1/4)/(2n+1)^2]^{-1} \\ &\quad \times \left[\cos(\beta \pm \gamma) + \frac{1}{(2n+1)\sqrt{2}} \sin(\beta \pm \gamma) \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

С учетом этого при $4(2n+1)^2 \gg 1$, что выполняется уже для $n = 1$, формула (23) приводится к виду

$$\kappa_{2n+1} = \frac{(2n+1)l \cos \beta + R_c^{(0)}}{\cos \beta \{ (2n+1)l \cos \beta + R_c^{(0)} [\cos(\beta \pm \gamma) + \sin(\beta \pm \gamma)/\sqrt{2}(2n+1)] \}}. \quad (25)$$

Для более высоких значений n , удовлетворяющих условию $(2n+1) \gg 1$, формула (25) отличается от κ_{2n} (17) заменой $2n$ на $(2n+1)$, и все отмеченные выше следствия (17) справедливы для (25). В частности,

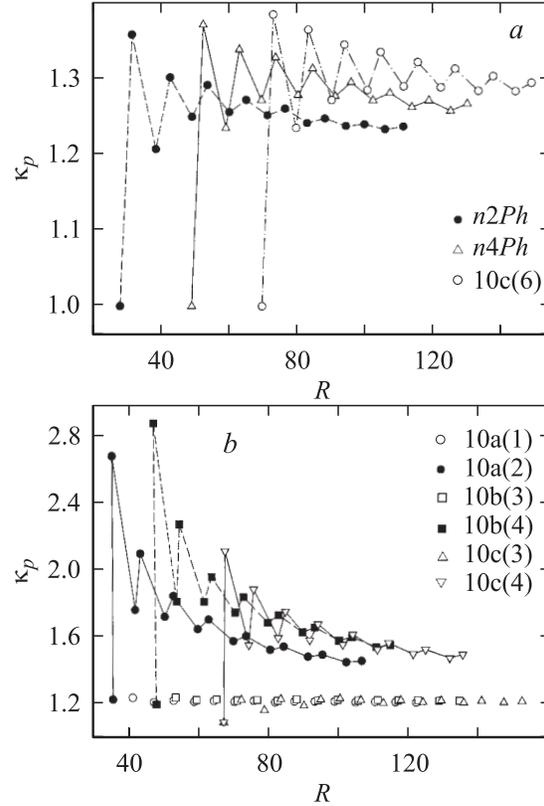


Рис. 8. Зависимости $\kappa_p(R)$ для указанных соединений с $\gamma = 0$ (*a*) и различными значениями $\beta - \gamma$ (*b*). Пояснения в тексте.

для таких значений n и $\cos \beta = (2/3)^{1/2}$ выполняется неравенство $\kappa_{2n+1} \geq (3/2)^{1/2}$, а при $(\beta - \gamma) = 0$ имеем $\kappa_{2n+1} = (3/2)^{1/2}$. Пренебрегая слагаемым $\sim \sin(\beta \pm \gamma)$ в знаменателе формулы (25), т.е. используя завышенное значение κ_{2n+1} , и сравнивая его с формулой (17), можно показать, что $\kappa_{2n+1} < \kappa_{2n}$. Ветвь нечетных значений κ_{2n+1} лежит ниже ветви четных значений κ_{2n} для всех n . Таким образом, при $n \geq 1$ и $0 \leq (\beta - \gamma) \leq \beta$ немонотонная функция $\kappa_{2n+1}(R)$ изменяется в узком интервале, и с хорошей точностью зависимость $\kappa_{2n+1}(R)$ в (9) можно пренебречь.

На рис. 8 приведены точные зависимости $\kappa_p(R)$, рассчитанные по (16), (19) для ряда молекул и их конформеров с различными значениями $(\beta \pm \gamma)$. Этот рисунок показывает справедливость всех отмеченных выше качественных и количественных заключений, следующих из формул (17), (20), (21), (23) и (25), для молекул *n2Ph*, *n4Ph* и **10c(6)** с $\gamma = 0$ и соответствующими параметрами $\lambda = R_c^{(0)}/l = 2.5, 5.5$ и 8.5 ; конформеров **10a(1)** и **10b(3)** с $\beta - \gamma \approx 0$, $\lambda = 3.7$ и 5.5 ; конформера **10c(3)** с $(\beta - \gamma) > 0$ и $\lambda = 8.2$. Отметим, что для молекул *nNPh* в формуле (9) имеем $i = 1$ и $\kappa_p(R) = \sigma(R)$.

В рассмотренных случаях выполнения $0 \leq (\beta - \gamma) \leq \beta$ зависимость $\sigma(R)$ в (9) тоже слабая и ею можно пренебречь. Это объясняет хорошее соответствие между

эффективными значениями D_{ch} в (5) и значениями $\langle D_0(R) \rangle$, рассчитанными по (12) и усредненными по всем гомологам для исследованных молекул и конформеров, удовлетворяющих условию $0 \leq (\beta - \gamma) \leq \beta$.

Для конформеров **10a(2)** и **10b(4)** с $\beta + \gamma \approx 2\beta$, к которым количественные результаты проведенного аналитического рассмотрения не применимы, из рис. 8, *b* видно существенное повышение значений $\kappa_p(R)$ для первых гомологов и более быстрое, чем на рис. 8, *a*, монотонное (немонотонное с переходом через максимум) снижение $\kappa_{2n}(R)$ ($\kappa_{2n+1}(R)$) по мере роста n и R . Присутствие таких конформеров в молекуле способствует опережающему росту значений $N(R)$ в (8) для первых гомологов, что ведет к повышению $D_0(R)$ и $D(R)$ в (12). Это объясняет результаты численного эксперимента на рис. 6, *c* для молекул **10a(2/3,2/4)**, а также для молекул **10b(4/5)**, включающих данные конформеры; зависимость $\lg N(R)$ от $\lg R$ имеет горбообразный вид с соотношением $D(R) \approx D_c$ для первых гомологов цепей и быстрым снижением $D(R)$ по мере удлинения цепей. Для молекулы **10c(4/5)**, включающей конформер **10c(4)** с меньшим значением γ и $(\beta + \gamma) < 2\beta$, горбообразный характер зависимости $\lg N(R)$ от $\lg R$ также заметен, но проявляется в меньшей степени.

Не учитывавшаяся здесь тепловая конформационная подвижность цепей будет повышать значения $\sigma(R)$, $b_{ch}(R)$ и $D(R)$ вследствие размывания области локализации атомов цепи в направлениях, перпендикулярных векторам $\mathbf{R}_p^{(0)}$, и опережающего роста $N(R)$ по сравнению с R в (10). Этот эффект качественно подобен отмеченным следствиям роста суммы $(\beta + \gamma)$ для цепи в трансформации. Для молекул типа **1,7** наличие цепей в ортоположениях концевых фенильных колец (по отношению к мостиковым фрагментам $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$) будет способствовать заполнению лакун остова и повышению размерности D_c . Это важно для конструирования двусосных молекул, способных к образованию двусосной термотропной нематической фазы N_b .

Рассмотрим среднюю плотность $\bar{\rho}(R) = N(R)/V(R)$ атомов в объеме шара $V(R) = 4\pi R^3/3$ и дифференциальную (локальную) плотность $\rho(R) = dN(R)/dV(R)$ атомов в объеме $dV(R) = 4\pi R^2 dR$ шарового слоя. Эти плотности связаны между собой соотношением

$$\rho(R) = D(R)\bar{\rho}(R)/3 \quad (26)$$

и совпадают при $D(R) = \text{const} = 3$. В области молекулярных остовов при выполнении (3) и $1 < D_c < 2$ с ростом $R \leq R_c$ плотности $\rho(R) \sim \bar{\rho}(R) \sim R^{D_c-3}$ убывают. В области периферийных цепей с учетом (8) имеем

$$\bar{\rho}(R) = \frac{3}{4\pi} \left\{ \frac{q\sigma(R)}{2rR^2} + \frac{1}{R^3} [N_c - qR_c\sigma(R)/2r] \right\} \quad (27)$$

и еще более быстрое снижение плотностей $\bar{\rho}(R)$, $\rho(R)$ с ростом R вследствие слабой зависимости $\sigma(R)$. Таким образом, для изолированной лакунарной молекулы ее

массовая плотность $\rho_M \sim M(R_M)/V(R_M) \sim \bar{\rho}(R_M)$ быстро убывает по мере роста радиуса R_M шара, вмещающего молекулу. Однако плотность $\rho = m/v$ (m — молекулярный вес, v — молярный объем) дискоидной нематической фазы N_D такая же, как и плотность каламитных нематиков с относительно плотной упаковкой планкообразных молекул. Это означает, что в фазе N_D имеет место взаимопроникновение молекул с заполнением лакун одной молекулы периферийными цепями соседних молекул подобно зацепляющимся шестеренкам. Следствием этого должна быть высокая вязкость дискоидных нематиков, которая действительно на один-два порядка превышает вязкость каламитных нематиков [18,19].

5. Заключение

Результаты работы показывают, что для широкого круга планкообразных и лакунарных мезогенных молекул (и их конформеров) с различной химической структурой зависимость $\lg N(R)$ от $\lg R$ распадается на два линейных участка, отвечающих области остова ($R \leq R_c$) и периферийных цепей ($R_c < R \leq R_M$). Этим участкам соответствуют массовые размерности $1 < D_c < 2$ и $D_{ch} \leq 1$ или $D_{ch} \geq 1$ в зависимости от конформации цепей. Различие D_c и D_{ch} отражает тот факт, что на масштабах $R \leq R_M$ рассматриваемые молекулы не являются самоподобными объектами, причем для них как физических тел (а не молекулярных графов — систем валентных связей, соединяющих точки локализации атомов) топологическая размерность $D_T = 3$ больше, чем D_c и D_{ch} . Поэтому данные молекулы не являются фракталами, для которых по определению $D > D_T$ [1], а относятся к отдельному классу лакунарных объектов с неоднородной (на масштабе их размеров) и дробной массовой размерностью $D < D_T$. Для не обсуждавшихся здесь мезогенных молекул типа монодендронов и дендримеров [6,7], а также амфифильных звездоподобных и дендритных молекул [8,9] с ветвящейся структурой периферийных фрагментов, достаточно плотно заполняющих трехмерное пространство, следует ожидать значений $D \leq 3$.

Выше было установлено влияние основных факторов (симметрии молекулы, числа и размеров фрагментов остова, их структурно-химических особенностей и конформации, длины и конформации периферийных цепей) на значения D_c , ρ_c и зависимость $b_{ch}(R)$. Развитый здесь аналитический подход к анализу зависимостей $D(R)$ и $b_{ch}(R)$ объясняет все основные результаты численного моделирования для исследованных соединений. Высокая чувствительность параметров D_c и ρ_c к тонким особенностям молекулярной формы указывает на перспективность использования этих параметров в качестве дескрипторов для идентификации и прогнозирования мезогенных свойств молекул в дополнение к дескрипторам, используемым для подобных целей [16].

Список литературы

- [1] Б. Мандельброт. Фрактальная геометрия природы. Ин-т компьютерных исследований, М. (2002). 656 с.
- [2] Е. Федер. Фракталы. Мир, М. (1991). 262 с.
- [3] D. Demus. *Liq. Cryst.* **5**, 1, 75 (1989).
- [4] D. Demus. In: *Handbook of Liq. Cryst.* / Ed. D. Demus, J. Goodby, H.-W. Spiess, V. Vill. VCH Publ., London–N.Y. (1998). Vol. 1. Ch. VI. P. 133.
- [5] K. Praefcke. *EMIS Datarev. Ser.* **25**, 17 (2000).
- [6] C.T. Imrie. *EMIS Datarev. Ser.* **25**, 36 (2000).
- [7] D. Demus. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **364**, 25 (2001).
- [8] C. Tschierske. *Annu. Rep. Progr. Chem. Sect. C* **97**, 1, 191 (2001).
- [9] C. Tschierske. *J. Mater. Chem.* **11**, 2647 (2001).
- [10] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N.H. Tinh, A.M. Levelut, I. Malthete. *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* **106**, 121 (1984).
- [11] Е.М. Аверьянов. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 10, 796 (1995).
- [12] Е.М. Аверьянов. *ЖЭТФ* **110**, 5, 1820 (1996).
- [13] Е.М. Аверьянов. *ЖСХ* **38**, 1, 89 (1997).
- [14] Е.М. Аверьянов. *ФТТ* **46**, 8, 1509 (2004).
- [15] D. Demus, H. Demus, H. Zschke. *Flussige Kristalle in Tabellen.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1974). Vol. 1. 360 s.; (1984). Vol. 2. 468 s.
- [16] О.Б. Аكوпова, О.В. Земцова, Н.В. Усолицева. *Жидкие кристаллы и их практическое использование* **1**, 25 (2002).
- [17] Е.М. Аверьянов. *Жидкие кристаллы и их практическое использование* **1**, 25 (2003).
- [18] T.W. Warmerdam, D. Frenkel, R.J.J. Zijlstra. *Liq. Cryst.* **3**, 8, 1105 (1988).
- [19] M. Ebert, D.A. Jungbauer, R. Kleppinger, T.H. Wendorff, B. Kohne, K. Praefcke. *Liq. Cryst.* **4**, 1, 53 (1989).