

УДК 539.2: 577.3

СЕЛЕКТИВНАЯ РОЛЬ АНИЗОМЕТРИИ В ФОРМИРОВАНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В АНИЗОТРОПНЫХ СИСТЕМАХ

П.П. Штифанюк, А.В. Дёмин, А.П. Федоряко, Л.Н. Лисецкий, С.Е. Яковенко

Институт монокристаллов НАН Украины, 310001, г. Харьков, пр. Ленина, 60

E-mail: petro@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 6 апреля 2005 г.

Проведено исследование дальнедействующей составляющей коэффициентов $SO(3)$ -инвариантных разложений анизотропных межмолекулярных взаимодействий (U -коэффициентов) для леннард-джонсовских взаимодействий между силовыми центрами (атомами). Для простой геометрической модели обнаружен эффект инверсии зависимостей U -коэффициентов от межмолекулярных расстояний как функции молекулярной анизотропии. Обсуждаются возможные проявления этого эффекта в экспериментально наблюдаемых свойствах сложных жидких и жидкокристаллических систем и его роль в образовании микрогетероструктур.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: анизотропные жидкости, жидкие кристаллы, анизотропные межмолекулярные взаимодействия, микрогетерогенность, кластеры.

В микроскопических моделях значительный интерес представляют аналитические свойства межмолекулярных взаимодействий (ММВ), в особенности асимптотики. Последние определяют дальнедействующую составляющую ММВ и в значительной мере определяют физические свойства вещества вблизи критических точек, на границах раздела фаз, сольватационные явления в коллоидных системах и многие другие [1]. Существование взаимосвязи между формой молекул и мезоморфизмом в жидких кристаллах (ЖК) было интуитивно ясно давно, и, возможно, поэтому первой удачной микроскопической моделью мезоморфизма, не утратившей актуальности и по сей день, была теория Онсагера [2], построенная на понятии исключённого объёма. Один из важных теоретических результатов - степенные зависимости модулей упругости Франка от длины (анизотропии) молекул [3], что качественно соответствует экспериментальным данным, и прежде всего для однокомпонентных систем. В практических применениях, как правило, используют многокомпонентные ЖК. Результаты большого числа экспериментальных и численных исследований ЖК-смесей указывают на более сложную зависимость свойств надмолекулярных структур от формы молекул [4,5], в частности, весьма существенным оказывается не только собственно анизотропия молекул, но и, как можно интерпретировать результаты весьма большого объема экспериментальных данных [5,6], - разность их длин. Для теоретического объяснения этой зависимости мы рассмотрели простую модель анизотропных ММВ. В данной работе исследуется, главным образом, их дальнедействующая составляющая.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Анизотропные ММВ могут быть представлены в следующем виде [7]:

$$E(i,j) = \sum_{\substack{\{l_1, l_2, l_3\} \\ \{m_1, m_2\}}} U_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_3} (R_{ij}) \Theta_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_3} (\Omega_1, \Omega_2, \hat{R}_{ij}). \quad (1)$$

Здесь R_{ij} — радиус-вектор, соединяющий центры молекулярных систем координат (МСК) молекул i и j ;

$\hat{R}_{ij} = \frac{R_{ij}}{R_{ij}}$; $R_{ij} = |R_{ij}|$; $\Omega_{i(j)}$ - Эйлеравы углы ориентации молекулы $i(j)$; инварианты

$\Theta_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_3}(\Omega_1, \Omega_2, \hat{R}_{ij})$ определены в [7]. Ограничения на индексы (l_1, m_1, l_2, m_2) в U-коэффициентах возникают из симметричных свойств взаимодействующих молекул. Эти индексы соответствуют ориентационному упорядочению в жидких и молекулярных кристаллах. Индекс l_3 в разложении (1) характеризует симметрию (если такая есть) в распределении центров молекулярных систем координат (МСК).

Для нашей задачи наиболее подходящими представляются "стандартные" модели молекул, используемые в компьютерном моделировании с реальной геометрией, реальными значениями атомных масс, но с одним отличием. А именно: мы будем полагать, что энергетические параметры, характеризующие атом-атомные (невалентные) взаимодействия, одинаковы. Такая модель отражает представления о взаимодействиях однородных молекул. В качестве исходных атом-атомных потенциалов мы выбрали потенциалы Ленарда-Джонса с энергетическими константами $C_6 = 2,987 \cdot 10^3$ (kcal mol⁻¹ Å⁻⁶), $C_{12} = 1,715 \cdot 10^7$ (kcal mol⁻¹ Å⁻¹²) для атомов углерода. Из работы [7] для U-коэффициентов дальнедействующей части анизотропных ММВ в нашей модели получаем:

$$U_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_3}(R) = (-1)^{l_3} \frac{2[l_3^2]}{3\sqrt{\pi}} C_6 \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^{-(12+l_1+l_2)} \sum_{p=0}^{p_{\max}} \frac{\Gamma(3+p+\frac{l_1+l_2+l_3}{2})}{R^{2p}} \quad (2)$$

$$\times \Gamma(3+p+\frac{l_1+l_2-l_3-1}{2}) F^{l_1 l_2 l_3}(p, R) \sum_{s_1+s_2=p} B_{0s_1 s_2}^{0l_1 l_2} \overline{r_{l_1 m_1}^{2s_1}}(1) \overline{r_{l_2 m_2}^{2s_2}}(2),$$

здесь функции $F^{l_1 l_2 l_3}(p, R)$ имеют следующий вид:

$$F^{l_1 l_2 l_3}(p, R) = R^6 \cdot \frac{C_{12}}{C_6} \cdot \frac{3 \cdot 2^9}{(10)!} \cdot \prod_{s=1}^3 [4+p+\frac{1}{2}(l_1+l_2+l_3)+s] \cdot \prod_{t=1}^3 [4+p+\frac{1}{2}(l_1+l_2-l_3-1)+t] \quad (2a)$$

Для модельного счёта были выбраны типичные мезогенные молекулы – холестерилацетат, 4-метоксibenзилиден-4'-бутиланилин (МББА) в трёх конформационных состояниях (различающиеся прежде всего по анизотропии), а также O₂ и H₂O. Такой подбор молекулярных структур имел своей целью выяснить зависимость анизотропных ММВ от формы молекул (главным образом от анизотропии) и в этом смысле также от конформаций. Появление различных конформаций МББА и исследование возникающих вследствие этого особых свойств и физических эффектов проводилось в [8,9].

Графики зависимости U-коэффициентов от расстояния R между центрами молекул имеют характерный вид с локальным экстремумом и на больших R приближаются к нулю. С уменьшением межмолекулярного расстояния U-коэффициенты уходят на плюс или минус бесконечность, соответственно, при R = R_S = 0,5(L₁ + L₂), где L₁ и L₂ – максимальные размеры взаимодействующих молекул [10]. Сферу с центром, совпадающим с центром МСК и радиуса R_S, будем называть "сингулярной сферой". Физический смысл этой сингулярности простой – это то максимальное расстояние между центрами молекул, на котором возникает первый контакт при произвольных вращениях молекул вокруг их центров. В молекулярных моделях мезофаз первостепенное значение имеют U₀₀^{λλ0}(R), в частности U₀₀²²⁰ определяет температуру перехода из изотропной жидкости в нематик [11]. Результаты наших расчётов указывают на возможные качественные изменения свойств смесей при изменении анизотропии одной из молекул. Как пример, на рис.1 представлены зависимости U₀₀²²⁰(R₁₂) для двух пар молекул: МББА-МББА (рис.1а) и МББА-МББА-3 (рис.1б). Заметно, что МББА-3 отличается от МББА только конформацией алкильного хвоста. Эта конформация возможна при тех же условиях, при которых существует МББА, в силу малости энергий конформационных переходов в алкильных цепочках по сравнению с тепловой [5].

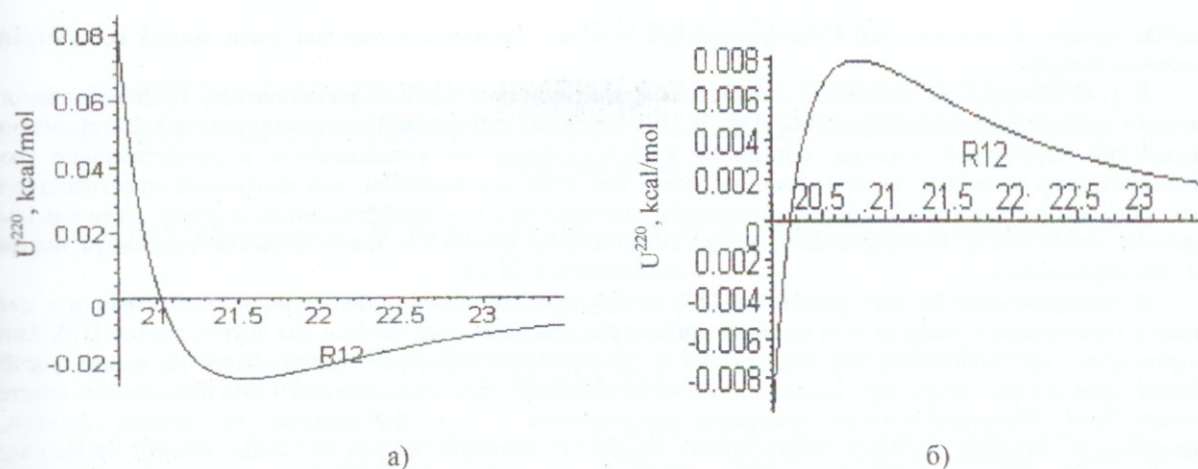


Рис.1 Зависимости $U_{00}^{220}(R_{12})$ для двух пар молекул:

- а) – МББА – МББА;
 б) – МББА – МББА-3

Обнаруженную нами закономерность можно выразить соотношением

$$U_{00}^{\lambda\lambda 0}(R) \sim (L_2^{c\lambda} - L_1)^{t_{12}}, \quad t_{12} = \begin{cases} 1 \pmod{2}, & \text{если молекулы 1 и 2 неодинаковы, } \lambda \neq 0 \\ 0 \pmod{2}, & \text{если молекулы 1 и 2 одинаковы,} \end{cases} \quad (3)$$

где $L_2^{c\lambda}$ – та длина второй молекулы, при которой $U_{00}^{\lambda\lambda 0}(R) = 0$, либо таким же соотношением, но заменив длины на соответствующие анизотропии: $\hat{r}_1 = L_1/a_1$ и $\hat{r}_2^{c\lambda}$. Здесь a_1 – минимальный размер молекулы, т.е. её диаметр, если её форму ассоциировать с цилиндром.

Соотношение (3) иллюстрирует также рис.1 Это явление мы в дальнейшем будем называть «инверсией зависимостей».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расходимость U-коэффициентов с приближением к сингулярной сфере при взаимнопараллельном расположении соответствует вкладу в отталкивание или притяжение (вблизи сингулярной сферы). Причём только изотропная составляющая независимо от ориентаций всегда уходит на плюс бесконечность. Можно доказать, что асимптотики U-коэффициентов при стремлении межмолекулярного расстояния к радиусу сингулярной сферы как с внешней стороны, так и с внутренней стороны имеют одинаковые знаки. ММВ ведут себя различным образом для молекул с одинаковой длиной (анизотропией) и с различающимися длинами (анизотропиями). Так в первом случае (как на рис.1а) U-коэффициенты, отвечающие за чисто ориентационные взаимодействия, $U_{00}^{\lambda\lambda 0}(R)$, для больших межмолекулярных расстояний отрицательны и стремятся к нулю, т.е. при взаимнопараллельном расположении дают вклад в притяжение, а при сближении молекул в той же конфигурации они соответствуют отталкиванию. Для молекул с различной анизотропией, как следует из соотношения (3), а также иллюстрирует рис.1б, поведение $U_{00}^{\lambda\lambda 0}(R)$ противоположное: для больших межмолекулярных расстояний при взаимнопараллельном расположении молекул они положительны и стремятся к нулю, т.е. дают вклад в отталкивание, а при сближении молекул в той же конфигурации они соответствуют притяжению.

Таким образом, эффект инверсии зависимости есть не что иное, как микроскопический механизм селекции по анизотропии в процессах самоупорядочения анизотропных систем.

Полученные результаты позволяют лучше понять микроскопическую природу некоторых явлений в анизотропных жидкостях и ЖК, связанных с нарушением пространственной однородности, т.е. образованием кластеров. В подходе, предложенном Б. И. Левом и др. в работах [12,13] показано, что это возможно, в частности, в системе с ближнедействующим притяжением и дальнедействующим отталкиванием. В ЖК и анизотропных жидкостях ситуация с доминированием сил отталкивания над силами притяжения реализуется в

случае инверсии зависимостей U -коэффициентов и может проявиться уже при очень малых концентрациях молекул примеси.

В [14] обнаружено отличие в параметрах взаимодействия примесь-растворитель, предсказываемого в модели однородного перемешивания [15]. В [16] бинарных смесях выявлены многочисленные аномалии (в поведении параметров порядка, плотности и др.), которые не укладываются в существующие теории молекулярного поля ЖК. Основываясь на наших расчётах, мы полагаем, что нарушение пространственной однородности может быть следствием инверсии зависимостей U – коэффициентов, а флуктуации алкильных хвостов могут этому способствовать, меняя анизотрию молекул и таким образом индуцируя инверсию U -коэффициентов.

В экспериментах по светорассеянию [17] обнаружены аномальные флуктуации концентрации в смесях воды с глицеролом с очень низкой мольной концентрацией, известные также и для других систем [18]. Авторы справедливо предположили, что это связано с образованием кластеров. Основываясь на наших расчётах, можно предложить следующую качественную интерпретацию этих исследований. Само образование кластеров может быть обусловлено также инверсией зависимостей U – коэффициентов, т.е. вблизи примеси, на расстояниях порядка радиуса сингулярной сферы и меньше, молекулы воды имеют тенденцию к ориентационному упорядочению (как аналогию, см. рис.1б), образуя первую координационную сферу, за пределами которой ситуация другая – примесь там старается либо развернуть молекулы воды ортогонально своей длинной оси (при меньшем упорядочении и (или) большей температуре), либо возникают силы отталкивания между кластером и водой (большее упорядочение и (или) меньшие температуры).

В монографиях [5,6] на основе большого объёма экспериментальных данных сделан вывод о необходимости наименьшего отличия в длинах молекул бинарных смесей для смешиваемости и повышения термостабильности смектиков. Наши результаты вполне согласуются с этим фактом. Разумеется, как указывается и в [6], правило близости длин не единственный принцип в подборе нужных смесей. Нужно учитывать вклад и других типов сил, и множества других молекулярных параметров.

ВЫВОДЫ

В работе предложена простая геометрическая модель ММВ, сочетающая в себе как возможности идеализированных моделей (в виде многогранников, цилиндров, сфероцилиндров и т.д.), так и учёт реальной молекулярной геометрии. Обнаружен эффект инверсии коэффициентов $SO(3)$ -инвариантных разложений анизотропных ММВ. Результаты наших модельных расчётов согласуются с известными экспериментальными данными и дополняют теоретические представления о свойствах анизотропных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакарчук І. О. Вступ до проблеми багатьох тіл.- Львів: Львівський нац. унів-тет ім. І. Франка, 1999.-220 с.
2. Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci.-1949.- v. 51, p. 627-649.
3. Беляев В. В. // Журн.Физ.Хим.- 2001.-т. 75.-№ 4.-с. 598-603.
4. Kondo Sh., Ishikawa M., Fujivara M.// Mol. Cryst.Liq. Cryst. -2001.- v. 365.- p. 777-784.
5. Готра З. Ю., Курик М. В., Микитюк З. М. Структура жидких кристаллов.- Київ.- Наукова думка.- 1989.-112 с.
6. Лосева М. В., Пожидаев Е. П., Рабинович А. З., Чернова Н. И., Иващенко А. В. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер физ.хим.- 1990.- т. 3.- 192 с..
7. Shtifanyuk P. P., Shramkov A. N., Yakovenko S. E., Geiger A.// Physika A, Stat.theor.Phys.-1993.- v. 195.- p. 398-416.
8. Пучковська Г. О., Резніков Ю. О., Ярошук О. В. // Укр.Фіз. Журнал.-1989.- т. 34.- № 7.-с. 1036-1039.
9. Пристер Б. С., Борзенко В. Н., Лисецкий Л. Н., Паникарская В. Д., Батраченко Л. А., Радчук В. В. // Доклады АН Украины.-1993.- №.3.-с. 135-138.
10. Shtifanyuk P. P., Dyomin A. V., Lisetski L. N., Yakovenko S. E. // Functional Materials.-2002.- v. 9(3).-p. 416-426.
11. Humphries R. L., James P. G., Luckhurst G. R. // J.Chem.Soc.Faraday Trans.-1972.- v.11.- No.6.-p. 1031-1044.
12. Lev B. I., Zhugaevych A. Ya.// Phys.Rev. E.-1998.- v.57.-No. 6.-p. 6460-6469.
13. Krasnoholovets V., Lev B. I. // Cond. Matter Phys.- 2003.- v. 6.- No. 1(33).-p. 67-83
14. Emsley J. W., Luckhurst G. R., Sachdev H. S. // Mol. Phys.- 1989.-v. 67.- No. 1.-p. 151-160.
15. Attard G. S., Luckhurst G. R. // Lic.Cryst.-1987.- v.2.- No.4.-p. 441-459.
16. Giri S., Mandal P., Paul S. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst.-2001.- v. 365.-p. 711-719.
17. Chechko V. Ue., Lokotosh T. V., Malomuzh N. P., Zaremba V. G., Gotsul'sky V. Ya.// J.Phys.Studies.-2003.- v.7.- No.2.-p. 175-189.
18. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.- М.: Наука.- 1987.- 270 с.