

На правах рукописи

АЛЕКСАНДРОВ АНАТОЛИЙ ИВАНОВИЧ

**СТРУКТУРА МЕЗОГЕНОВ В ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦАХ
И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ**

Специальность: 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Островский Борис Исаакович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории жидких кристаллов

Дадиванян Артём Константинович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный областной университет», профессор кафедры теоретической физики

Чвалун Сергей Николаевич, доктор химических наук, Государственный научный центр РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», заведующий лабораторией структуры полимеров

Ведущая организация:

ФГУП «Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина», г. Зеленоград

Защита состоится _____ 2012 г. в ____ ч. ____ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук по адресу 119333 г. Москва, Ленинский пр., 59, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В последнее время тенденции в развитии электроники, оптоэлектроники, производства сенсоров и др. высокотехнологичных отраслей техники стимулировали рост исследований тонких молекулярных пленок с перспективой создания на их основе многофункциональных элементов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. В этой связи чрезвычайно возрос интерес к технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), позволяющей создавать различные молекулярные моно- и мультислойные структуры. Использование нетрадиционных для этой технологии мезогенных молекул, хотя и существенно усложняет задачу, но может значительно расширить спектр свойств формируемых пленок, в том числе и за счет возможности полевого воздействия при образовании жидкокристаллических (ЖК) структур. По этой причине проблема получения тонких пленок с заданной архитектурой на основе мезогенных молекул различного типа является актуальной, и не только в прикладном аспекте, но и в плане фундаментальных исследований таких искусственно формируемых структур. Важно изучение особенностей их поведения в различных условиях, возможности стабилизации с сохранением лабильности в определенных границах и т. д.

Изучение структуры является необходимым звеном в исследованиях любых материалов, так как их свойства могут определяться на различных по иерархии структурных уровнях: молекулярном, надмолекулярном, макроскопическом. При решении структурных задач дифракционные методы и, в частности, рентгеноструктурный анализ наиболее информативны. Однако из-за специфики рентгеновских дифракционных спектров ЖК (малое число рефлексов, часть которых, а в некоторых случаях — и все, могут быть диффузными) развитые для кристаллических объектов прямые методы определения структуры малоэффективны. В такой ситуации модельный подход к интерпретации дифракционных спектров как объемных жидкокристаллических объектов, так и плёнок на основе мезогенных молекул, представляется более перспективным, а разработка новых методов и подходов к решению структурных задач для такого рода систем является важной и актуальной проблемой.

Цели и задачи работы. *Целями* настоящей работы являются установление корреляции в структурах объемных образцов и ЛБ плёнок на основе мезогенных молекул различной природы и исследование возможностей получения с помощью ЛБ технологии стабильных квазидвумерных функционально активных плёночных систем с заданной архитектурой. Достижение обозначенных целей реализуется через решение *задач*, связанных:

- 1) с методами ориентирования ЖК объектов (в том числе и полимерных ЖК) в объёмном и плёночном состоянии для структурных исследований и с реализацией этих методов на уровне устройств;

- 2) с рассмотрением структуры жидкокристаллических фаз в терминах статистических моделей, учитывающих трансляционные нарушения в структуре, и со структурным моделированием слоевых систем для исследования жидкокристаллических фаз и ЛБ пленок;
- 3) со стабилизацией искусственно формируемых пленочных квазидвумерных систем;
- 4) с прогнозированием по дифракционным данным полярных свойств хиральных ЖК и ЛБ пленок на их основе;
- 5) с формированием стабильных мультислойных структур с изолированными транспортными каналами на основе мезогенных молекул-ионофоров;
- 6) с изучением температурного поведения магнитно и электрически ориентированных мезогенных комплексов лантаноидов;
- 7) с рассмотрением формирования плавающих слоев на основе металлокомплексов в присутствии магнитного поля, в том числе и в системах «гость-хозяин», и их использованием для создания макроскопически двуосных ЛБ пленок.

Научная новизна

1. Разработан модельный подход для определения слоевой структуры смектиков и ЛБ пленок из данных малоуглового рассеяния, основанный на программном моделировании структурообразующего фрагмента и использовании полученных массивов атомных координат для расчета межслоевой дифракции с последующей подгонкой структурной модели через изменение базовых параметров (наклон, азимутальный угол, перекрытие в слоях, конформация).
2. Параллельные исследования объемных образцов, плавающих слоёв и ЛБ пленок на основе мезогенов различного типа позволили установить корреляционные соотношения для объёмных и плёночных структур и показать зависимость структуры формируемой мультислоевой плёнки от конформационных превращений в монослое при его переносе на подложку.
3. Показана возможность получения стабильных ЛБ пленок с полярной структурой и соответствующими свойствами из УФ полимеризованных монослоев мезогенных хиральных и ахиральных акрилатов и их смесей и преимущество этого метода перед УФ полимеризацией мультислоевых ЛБ пленок на основе акрилатов; при которой механизм УФ полимеризации может не запускаться из-за экранирования C = C связей при перекрытии концевых фрагментов молекул в соседних слоях.
4. Показано, что введение активных в отношении образования водородных связей группировок в структуру паразамещенных краун-эфиров существенно влияет на структуру кристаллической фазы и может быть

использовано для стабилизации квазидвумерной пленочной структуры ЛБ пленок.

5. Показано, что ЛБ пленки мезогенных краун-эфиров, полученные на субфазах солей непредельных кислот, имеют квазидвумерную структуру с регулярным образом встроенными в слои *молекулами* солей.
6. Обнаружено стимулированное магнитным полем двухфазное поведение жидкокристаллического комплекса диспрозия.
7. Обнаружен ориентирующий эффект магнитного поля в ленгмюровских монослоях мезогенных комплексов лантаноидов, и на их основе получены ЛБ плёнки с двуслойной текстурой, в том числе и в системе *гость-хозяин*.

Практическая значимость

1. Разработанные дифракционные методики могут быть использованы при исследовании структуры новых жидкокристаллических соединений и тонких мультислойных пленок, формируемых на их основе.
2. Результаты по стабилизации квазидвумерных пленочных структур могут найти применение, например, при конструировании наноразмерных пленочных функциональных элементов.
3. Результаты структурных исследований хиральных жидкокристаллических соединений в объемных образцах и ЛБ пленках могут быть полезными при разработке новых сегнетоэлектрических пленочных материалов.
5. Обнаруженное двухфазное поведение ориентированных магнитным полем комплексов лантаноидов в жидкокристаллическом состоянии дает дополнительные возможности для управления структурой этих соединений и может быть использовано при разработке, например, магнитных затворов.
6. Показано, что с использованием комплексов лантаноидов в качестве магнитноуправляемых элементов в плавающем слое можно получать двуслойные ЛБ пленки, в том числе и пленки с наноразмерными проводящими каналами с заданной азимутальной ориентацией в слое.

Положения, выносимые на защиту

- Методических подходы при дифракционных исследованиях объемных и пленочных ЖК систем, основанные на статистическом описании и компьютерном моделировании их структуры.
- Результаты исследований структуры (структурные модели) объемных фаз и ЛБ пленок мономерных и полимерных систем на основе мезогенов различной природы.
- Методические подходы для получения (включая стабилизацию) устойчивых квазидвумерных пленочных структур.

- Результаты прогнозирования сегнетоэлектрического поведения квазидвумерной пленочной структуры на основе анализа данных малоуглового рентгеновского рассеяния и структурного моделирования.
- Результаты структурных исследований ЛБ пленок на основе мезогенных краун-эфиров и их комплексов с солями жирных кислот.
- Результаты исследований структурно-фазовых превращений в ЖК фазах ориентированных комплексов лантаноидов и ЛБ пленках на их основе.
- Методические подходы и результаты по получению двусосных ЛБ пленок.

Апробация работы

Результаты работы представлялись на IV (Тбилиси, 1981) и V (Одесса, 1983) Международных конференциях социалистических стран по жидким кристаллам; IV, V (Иваново, 1977, 1985) и VI (Чернигов, 1988) Всесоюзных конференциях по жидким кристаллам и их практическому использованию; Европейской летней конференции по жидким кристаллам (Вильнюс, Литва, 1991); III Всероссийском симпозиуме по жидкокристаллическим полимерам (Черноголовка, 1995); 7-й (Италия, Анкона, 1995) и 8-й (Асиломар, Калифорния, США, 1997) Международных конференциях по организованным молекулярным пленкам; II Международном симпозиуме «Молекулярный порядок и мобильность в полимерных системах» (Санкт-Петербург, 1996), 15-й (Будапешт, Венгрия, 1994), 16-й (Кент, Огайо, США, 1996), 17-й (Страсбург, Франция, 1998) и 18-й (Синдай, Япония, 2000) Международных конференциях по жидким кристаллам; 3-й Европейской конференции по молекулярной электронике (Лёвен, Бельгия, 1996); Европейской зимней конференции по жидким кристаллам (Польша, Закопане, 1997); I Международной научно-технической конференции «Экология человека и природы» (Иваново, 1997); 6-й (Брест, Франция, 1997) и 7-й (Дармштадт, Германия, 1999) Международным конференциям по сегнетоэлектрическим жидким кристаллам; IX Международном симпозиуме «Тонкие пленки в электротехнике» (Плес, Россия, 1998); I Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург - Хилово, 1999); III Всероссийской научной конференции «Молекулярная физика неравновесных систем» (Иваново, 2001); II Международном симпозиуме «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, Россия, 2002); Весенних конференциях Европейского общества по исследованию материалов (Страсбург, Франция, 2004 и 2005); VI, VII и VIII Национальных конференциях по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, Россия 2007, 2009, 2011); V Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины» (Иваново, Россия 2008); III, IV, V и VII Международных конференциях по лиотропным жидким

кристаллам (Иваново, Россия, 1997, 2000, 2003 и 2009).

Личный вклад соискателя

Соискателю принадлежит основная роль в выборе направлений, которые являются предметом представленной работы, постановке задач и разработке методических подходов для их решения, постановке экспериментов (включая конструкторскую работу) и расчетов. Включенные в работу основные результаты экспериментальных исследований получены соискателем лично или при его непосредственном участии, что нашло отражение в совместных публикациях с Т.В. Пашковой и его аспирантами В.М. Дроновым, А.В. Курносовым, А.В. Красновым, А.В. Пятуниним и в защищённых ими кандидатских диссертациях.

Публикации

По теме диссертации опубликована 41 работа (в том числе 15 — в рецензируемых иностранных журналах и 19 работ в научных журналах по списку ВАК), получено авторское свидетельство на изобретение (список публикаций приведен в конце автореферата).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 450 страниц, включая 188 рисунков, 68 таблиц и библиографический список из 525 наименований.

Основное содержание работы

Во **Введении** раскрыта актуальность темы, сформулированы цели и основные задачи работы, научная новизна и практическая значимость результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** изложены общие представления об основных методах исследования структуры (раздел 1.1) регулярным образом организованных объектов и рассмотрены проблемы, возникающие при переходе от кристаллических структур к структурам с пониженной размерностью — жидким кристаллам (ЖК) и квазидвумерным пленкам.

Появление работ по исследованию ЖК структуры, когда структурные данные получались путем фурье-преобразования рассеянной интенсивности, связано с именами Б.К. Вайнштейна и И.Г. Чистякова. Основным инструментом исследования были предложенные Б.К. Вайнштейном функции межатомных расстояний для систем с макроскопической цилиндрической симметрией. Дальнейшее развитие этот метод получил с началом использования концепции молекулярной самосвертки при анализе патерсоновских карт ряда полимерных жидкокристаллических систем и тонких анизотропных пленок.

Сложности, возникающие при прямом определении структуры ЖК, инициировали исследования, опирающиеся на модельное описание систем с нарушенным трансляционным порядком. В терминах хоземановской модели

паракристалла была рассмотрена структура основных ЖК фаз и проведена их классификация по преобладающему типу нарушений трансляционного порядка. Кластерную модель Фонка также можно рассматривать как один из вариантов анализа систем с нарушениями различного типа, где для описания локальных флуктуаций электронной плотности вводится корреляционная функция, позволяющая (как и в случае хоземановской модели) оценить размеры нарушений ближнего (*шероховатость*) и дальнего (*длина искажений*) порядка. В терминах этой модели были интерпретированы рентгеновские данные ряда жидкокристаллических полимеров.

Метод рефлектометрии в последнее десятилетие стал использоваться при изучении структуры поверхности и тонких плоских пленок. Здесь рассеяние плоской волны, падающей на границу раздела, рассматривается в терминах макроскопического показателя преломления, который характеризует средние свойства излучения с обеих сторон границы раздела. Отражательная способность плоского слоя может быть рассчитана с использованием динамического матричного метода (алгоритм Паррата) или в кинематическом приближении (аппроксимация Борна). В случае неоднородного по плотности слоя введением макроскопической или микроскопической шероховатости пытаются учесть существование переходных зон и таким образом приблизить модель к реальным системам.

Малоугловые рентгенограммы, получаемые на отражение в рефлектометрическом эксперименте, можно интерпретировать как обычные дифрактограммы, что оказалось весьма информативным при исследовании ЛБ пленок солей жирных кислот, лиомезофаз липидов и липид-белковых систем. Однако большое количество рефлексов при межслоевой дифракции совсем не типично для термотропных жидкокристаллических систем и ЛБ пленок, сформированных из мезогенных молекул, поэтому фурье-синтез не дает необходимого разрешения в этих случаях, а при моделировании требуется задание сложного профиля электронной плотности слоя.

При дифракционном исследовании жидкокристаллических объектов существенно важным является возможность их макроскопической ориентации: магнитным и электрическим полями, растяжением, сдвиговой деформацией, течением, поверхностью подложки и свободной поверхностью образца. Как правило, с помощью этих методов задается макроскопически одноосная ориентация, а для двусосного ориентирования необходимо использовать комбинацию методов. Путем нагрева монокристаллов можно получить высокоориентированные (монокристаллические) жидкокристаллические образцы. Ограничения здесь могут быть обусловлены сложностью, а зачастую и невозможностью получения пригодного для рентгеносъемки монокристалла.

Разд. 1.2 обзора посвящен структуре и свойствам полярных жидких кристаллов. Рассмотрены причины возникновения электрической поляризации P_s в ЖК: за счет неоднородной ориентационной деформации поля директора

$n(r)$ в отсутствие электрического поля — *флексоэлектрический* эффект, в процессе однородной деформации кристалла — *пьезоэлектрический* эффект, при температурном изменении спонтанной поляризации — *пироэлектрический* эффект.

До сих пор не удалось обнаружить одноосные ЖК, обладающие исключительно квадрупольной симметрией, что вызвано неустойчивостью сегнетоэлектрической смектической A -фазы. Однако существуют другие пути реализации полярного состояния в ЖК. В смектической C -фазе симметрия смектических слоев может быть понижена до группы m за счет нарушения симметрии в расположении *голов* и *жестких* перфторированных *хвостов* ахиральных молекул или до группы 2 за счет использования хиральных молекул.

За переход в наклонную смектическую C^* -фазу (согласно феноменологической теории, предложенной Пикиным и Инденбомом) ответственны ориентационные степени свободы ЖК, а поляризация является следствием пьезо- и флексоэлектрических эффектов в ЖК. Минимизация свободной энергии смектика C по поляризации дает геликоидальное распределение вектора P в объеме, который в случае приложения электрического поля перпендикулярно оси геликоида ориентируется по направлению поля. При искажении геликоида смектика C^* во внешнем электрическом поле следует различать возмущение распределения азимутального угла $\varphi(z, E) - \varphi_0(z)$ при однородном распределении угла наклона молекул θ_0 вдоль оси z и периодическое возмущение угла наклона молекул $\theta(z, E) = \theta_0 + \theta_1(z, E)$ при невозмущенном периоде p_0 геликоида. Благодаря пьезоэффекту, обе эти деформации вносят вклад в макроскопическую поляризацию среды $\langle P \rangle$. Флексоэффект может вызвать макроскопическую поляризацию фазы C^* лишь при возникновении периодических возмущений угла наклона молекул под действием поля.

Рассмотренные выше представления о строении и свойствах смектической C (C^*) фазы неявно исходили из того, что конформации молекул не меняются при фазовом переходе, однако, модель, в которой при фазовом переходе в $Sm-C$ наклон алифатических цепей молекул оказывается заметно меньше наклона жестких центральных частей, позволяет объяснить уменьшение P_s с увеличением длины алкильной цепи за счет уменьшения эффективного угла наклона молекул. Таким образом, сегнетоэлектричество в $Sm-C^*$ имеет несобственную природу, а возникновение поляризации является следствием ориентационной деформации, вызванной наклоном молекул, пространственной неоднородностью поля директора и изменениями конформационного состояния молекул ЖК.

Дальнейшая часть обзора (разд. 1.3) посвящена получению и структуре ЛБ пленок, включая формирование и фазовые состояния монослоев на границе раздела жидкость-газ, технику переноса, структурные виды пленок, гетеромолекулярные монослои и сверхрешетки, полярные пленки. Последние важны в перспективе практического применения с ориентацией на их

возможные пиро- или сегнетоэлектрические свойства и могут быть сформированы методом Шефера из сильно сжатого полярного монослоя или из чередующихся монослоев различных молекул. Следует отметить, что и в том и другом случае сформированная пленка не обязана иметь термодинамически равновесную структуру.

По сравнению с мономерными, полимерные ЛБ пленки должны иметь существенно более стабильную структуру. Для случаев *полимеризации монослоев на границе раздела вода-воздух* рассмотрены влияние химического строения мономерных молекул и условия проведения полимеризации на стабильность монослоя. *При полимеризации ЛБ пленок* или последовательно нанесенных на подложку монослоев структурные изменения также зависят от многих параметров: условий нанесения, размера зоны полиреакции, типа исходной структуры и химической структуры мономера. Свойства монослоев, *сформированных из полимерных молекул*, зависят от типа полимера, молекулярной массы, строения сополимерных компонентов, наличия гибких развязок, конформационного состояния полимерных фрагментов. Так, стабильность и однородность монослоя связаны с растеканием полимерных молекул на поверхности субфазы, которое, в свою очередь, зависит от гибкости полимерной цепи и когезии полимерных фрагментов как основной, так и боковой цепей. Увеличение длины алифатических фрагментов боковых цепей (начиная с C₁₆) приводит к их кристаллизации.

Разд. 1.4 посвящен общим представлениям о структуре краун-эфиров как комплексообразующих соединений и их свойствам в организованных системах на межфазной поверхности. Образующиеся при связывании ионов металлокомплексы тем более устойчивы, чем менее различаются геометрические размеры катионов и полости макроциклов. Следует отметить, что кислородные макроциклы способны образовывать и внутримолекулярные водородные связи с каким-либо периферийным протонодонорным фрагментом. Для «жестких» краун-эфиров (дибензо-18-краун-6) характерно слабое изменение размеров полости макроцикла и симметрии молекулы в металлокомплексах, а для «гибких» краун-эфиров (дибензо-24-краун-8) — конформационное многообразие. Но при анализе процессов комплексообразования целесообразно учитывать и другие факторы: природу растворителя, аниона и заместителей в краун-эфирах.

Незамещенные макроциклические соединения, как правило, не образуют устойчивых монослоев вследствие отсутствия баланса между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы. В случае замещенных макроциклов по поводу механизма фазовых переходов в подобных системах единого мнения нет. Фазовому переходу из жидкорасширенного в конденсированное состояние соответствует появление экстремума на изотерме, который при более низких скоростях сжатия должен перейти в плато. Порядок селективности в монослоях макроциклических соединений по отношению к набору ионов-комплексообразователей не всегда соответствует тому, что

имеет место в растворах. Перспектива при исследовании монослоев и ЛБ пленок краун-эфиров связана с избирательностью взаимодействия типа «гость-хозяин» и возможностью направленного упорядочения образующейся системы, что может быть использовано при создании функционально активных пленочных элементов.

Заключительная часть обзора (разд. 1.5) посвящена жидкокристаллическим металлокомплексам. Первые стержнеобразные лантаноидные металломезогены были синтезированы и описаны Ю.Г. Галяметдиновым. Рентгеноструктурные исследования комплексов типа $[\text{Ln}(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{NO}_3)_3]$ показали, что они имеют одинаковую структуру, по крайней мере, для средней части элементов лантаноидной группы. Ближайшее окружение атома металла состоит из трех атомов кислорода, нейтральных лигандов на основаниях Шиффа и шести атомов кислорода нитратных групп. Координационный полиэдр представляет собой искаженную квадратную антипризму. Мезоморфные свойства лантаноидных мезогенов, зависят, прежде всего, от таких параметров, как: тип металла-комплексобразователя, длина алкильных цепей лигандов, тип лиганда и аниона, варьируя которыми удается заметно снизить температуры фазовых переходов и вязкость смектических фаз комплексов.

Ориентационная управляемость мезофазы магнитным полем зависит от величины магнитной анизотропии среды. Ориентирующий момент кручения, действующий на ЖК в поле $G_M \sim \Delta\chi H^2$. Поскольку значения $\Delta\chi$ некоторых лантаноидных мезофаз превышают в несколько сотен раз анизотропию обычных диамагнитных и парамагнитных ЖК, то ориентационные эффекты могут наблюдаться в существенно более низких магнитных полях..

Ранее исследования комплексов лантаноидов, содержащих ионы внешней среды различной природы (Cl , NO_3 , $\text{SO}_4\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), производились лишь в объемном состоянии, но модельные расчеты не выполнялись, и температурное поведение при вариации полевого воздействия не изучалось. Не исследовали и возможности формирования регулярных пленочных структур из этих комплексов и их ориентационные возможности для управления анизотропией ленгмюровских слоев.

Глава 2 содержит описания установок и методик (включая расчетные), созданных для ориентации и исследования структуры объемных образцов ЖК соединений и формируемых на их основе пленок.

Установление корреляции структурных параметров объекта с механизмом ориентирующего воздействия дает дополнительную информацию о поведении его структуры при внешних воздействиях и возможности целенаправленной ее модификации. Из этих соображений для структурных исследований был создан аппаратный комплекс, позволяющий ориентировать жидкокристаллические соединения различными способами и проводить их рентгено съемку *in situ* (разд. 2.1).

Комплекс построен на основе рентгеновской установки УРС-2.0 и включает в себя: магнитную камеру с температурной ячейкой и встроенным

в нее механизмом для растяжения полимерных образцов, универсальную рентгеновскую камеру URK-3 с разработанными для нее приставками, позволяющими нагревать и ориентировать ЖК образцы электрическими полями, течением и непрерывной сдвиговой деформацией. Регистрация рассеянной интенсивности может проводиться на плоскую (или цилиндрическую) фотопленку или с помощью линейного координатного детектора РКД-1, при его установке вместо кассеты для фотопленки. Использование сплошных коллиматоров с круглыми диафрагмами и большими базовыми расстояниями обеспечивает достаточно малую расходимость пучка (не более $1 \cdot 10^{-3}$), возможность регистрировать большие периоды (до 100 \AA) и не требует введения коллимационных поправок.

Для регистрации рассеяния пленками Ленгмюра-Блоджетт использовали рентгеновскую камеру КРМ-1 с встроенным координатным детектором РКД-1 (разд. 2.2). Рентгено съемка ЛБ пленок проводилась при фиксированных положениях подложки при углах скольжения, дающих возможность регистрировать дифракционную картину путем последовательного набора интенсивности в каждом отдельном рефлексе. Для рентгено съемки использовалось фильтрованное (Ni фильтр) CuK_α излучение. Эффекты, связанные с составляющей излучения со сплошным спектром, выявлялись рентгено съемкой при различном высоком напряжении. В отдельных случаях для фильтрации этой составляющей применялась комбинация Ni и Co фильтров.

Изучение структуры ЛБ пленок проводилось также с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100Л при работе в режиме электронографа и сканирующего зондового микроскопа Р4 NT-MDT в атомносиловом режиме.

Обработка рентгенограмм и электронограмм проводилась на автоматизированном денситометрическом комплексе, позволяющем проводить компьютерную обработку денситограмм. Комплекс собран на базе микрофотометра МФ-2, снабженного приводом стола, масштабатором перемещения, и регистрирующей системой от денситометра ДП 1М.

Инструментальная расходимость пучка определялась из ширины рефлексов крупнозернистого поликристаллического образца. При учете ее вклада в экспериментальную ширину рефлекса в качестве аппроксимирующей функции использовалась функция Гаусса.

При рассмотрении структуры жидкокристаллических соединений паракристаллические нарушения g_l (нарушения дальнего порядка) и размеры областей когерентного рассеяния L рассчитывались из радиальной дифракционной ширины рефлексов. Степень ориентации S и средние значения соответствующих углов разброса α слоевой структуры (мозаичность) и молекул в образце оценивались из азимутального размытия соответственно малоугловых и широкоугловых рефлексов $I(\alpha)$.

Предварительные сведения о строении изучаемых молекул (разд. 2.4)

весьма важны при структурных исследованиях сложных химических соединений. Поиск энергетически выгодной конформации молекул проводился с использованием компьютерного моделирования: метод ММ+, геометрическая оптимизация.

Интерпретация данных малоуглового рентгеновского рассеяния смектическими слоями или слоями ЛБ пленки, сформированной на основе мезогенных молекул, проводилась с использованием структурного моделирования (разд. 2.5). Моделирование слоевой структуры начиналось с выстраивания структурообразующего фрагмента слоя из молекул, построенных в программе молекулярного моделирования, и формирования массива координат атомов, определяющих электронную плотность в поперечном сечении слоя. Проекция координат атомов на нормаль к плоскости слоя используется для расчета структурной амплитуды слоя и рассеяния мультислоевой системой в рамках одномерной модели. Структурная амплитуда слоя $F(Z)$ рассчитывается по формуле

$$F(Z) = \sum_i f_i \exp(2\pi i Z z_i), \quad (2.1)$$

где f_j и z_j – соответственно амплитуды и координаты атомов структурообразующего фрагмента слоя, а Z – координата в пространстве рассеяния. Интенсивность $I(Z)$ рассеяния мультислоевой системой рассчитывается как

$$I(Z) = F^2(Z) \sum_m^M \sum_n^M \exp[2\pi i(n-m)Zd_z], \quad (2.2)$$

где d_z – толщина слоя, а M – число слоев.

Толщина слоя задавалась равной периоду межслоевой дифракции, полученному из рентгеновского эксперимента. Основными подгоночными параметрами при моделировании являются наклон молекул в слое и перекрытие их концевых фрагментов в соседних слоях. Реально параметров больше, так как в общем случае необходимо задавать азимутальную ориентацию молекул при наклоне и в пределах допустимого варьировать их конформацией. Критериями соответствия при подгонке служат воспроизводимость соотношений интенсивности кратных рефлексов, полученных в эксперименте, и минимальный R -фактор.

При сравнении с экспериментом, рассчитываемая интенсивность модифицируется с учетом геометрии рентгеновской пленки, поляризации, поглощения и мозаичности образца. В случае объемных смектических структур учитывается азимутальное распределение интенсивности, зависящее от степени ориентации образца. Кроме того, необходим учет интенсивности, перекачиваемой в фон (влияние температурного фактора). Для этого (после предварительного вычета интенсивности, рассеянной воздухом) оцениваются соотношения интенсивностей в дискретных пиках и фоне под ними, а затем из интегральной интенсивности расчетных максимумов вычитаются

соответствующие доли фоновой интенсивности. Электронная плотность (ее проекция на нормаль к плоскости слоя) нужна лишь для отслеживания динамики изменений в дифракционной картине при варьировании подгоночными параметрами. При расчете используется число электронов в каждом атоме структурообразующего фрагмента и соответствующие атомные радиусы.

Для изучения поведения молекулярных слоев на поверхности раздела вода-воздух и конструирования на их основе мультислойных пленок была сконструирована автоматизированная ЛБ установка (разд. 2.6), позволяющая формировать молекулярные слои на поверхности воды при различных температурах и в присутствии магнитного поля, осуществлять контроль за их состоянием и переносить сформированные слои на твердые подложки (кремний или коллодий) различными методами. Установка может работать в одно- и двухлотковом режиме при двух- и однобарьерном сжатии плавающего слоя и поддерживать его давление в процессе нанесения пленки на подложку. Зависимость давления от площади на молекулу (π -A изотерма) выводится на экран дисплея в режиме реального времени с сохранением создаваемого файла.

При формировании монослоев во всех случаях исходный коэффициент покрытия был меньше единицы. В качестве растворителей использовались хлороформ, бензол, гептан. Рабочая концентрация растворов 0,2-0,5 мг/мл. Сжатие начиналось после испарения растворителя (через 30 минут). Движение барьера со скоростями 3-5 мм/мин в большинстве случаев позволяло реализовать квазистатический режим сжатия плавающих слоев.

В **Главе 3** приведены результаты рентгеноструктурных исследований хиральных $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}^*(\text{CH}_3)\text{H}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{O}-\text{R}$ и ахиральных $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_6-\text{O}-\text{R}$ ЖК мономеров (M), их смесей (MIX), а также гомо- (P) и сополимеров (CPL) на их основе в различных фазовых состояниях с проекцией на полярные свойства в зависимости от молекулярного строения и состава, табл. 1.

Индицирование рентгенограмм с последующим анализом погасаний рефлексов и выходом на пространственную группу позволяет заключить, что хиральные мономеры M1 и M2 образуют смектогенные кристаллические структуры, которые могут быть описаны в рамках моноклинной сингонии с симметрией пространственной группы $P2_1$. Во всех случаях реализуется упаковка *голова-хвост* молекул как в слое, так и от слоя к слою, однако, только в структуре хирального мономера M2 ($a=9,89 \text{ \AA}$, $b=8,84 \text{ \AA}$, $c=34,4 \text{ \AA}$, $\beta=125,7^\circ$, $n=4$, $\rho=1,315 \text{ г/см}^3$) реализована параллельная ориентация поперечных дипольных моментов ($\mu_m \approx 2,5 \text{ Д}$). У хирального мономера M1 упаковка с 2-х слоевой периодичностью ($a=5,40 \text{ \AA}$, $b=8,36 \text{ \AA}$, $c=56,6 \text{ \AA}$, $\beta=112,4^\circ$, $n=4$, $\rho=1,311 \text{ г/см}^3$), где дипольные моменты молекул ($\mu_m \approx 4,7 \text{ Д}$), оказываются скомпенсированными из-за образования димеров.

Таблица 1

Схемы фазовых превращений мономеров и гомо- и сополимеров на их основе

M1	R=C ₈ H ₁₇	Cr-38,2°C-SmF*-72,9°C-I
M2	R=CO-C ₇ H ₁₅	Cr-44,9(-5,2)°CrH*-76,2(71,3)°C-I
M3	R`=C ₆ H ₁₃	Cr-50°C-SmC-56°C- N-63°C-I
M4	R`=CO-C ₇ H ₁₅	Cr-49,8(45)°C-SmA-58,5°C-N-68,7° C-I
	P1	SmF*-123°C-SmC*-181°C-I
	P2	SmF*-138°C-SmC*-188,5° C-I
	P3	SmA-47°C-SmA _{d1} -90°C-SmA _{d2} -124°C-I
	P4	SmF-75(88)°C-SmC-143°C-I
	CPL ₁₋₃ 75	SmF*-115°C-SmC*-170°C-I
	CPL ₁₋₃ 50	SmF*-75°C-SmC*-170°C-I
	CPL ₁₋₃ 25	SmF*-45°C-SmC*-152°C-I
	CPL ₂₋₃ 75	SmF*-142°C-SmC*-172°C-I
	CPL ₂₋₃ 50	SmF*-133,5°C-SmC*-157,7°C-I
	CPL ₂₋₃ 25	SmF*-105°C-SmC*-133°C-SmA*-142°C-I
	CPL ₁₋₄ 75	SmF*-90°C-SmC ₁ *-139°C-SmC ₂ *-179°C-I.
	CPL ₁₋₄ 50	SmF*-80°C-SmC ₁ *-117°C-SmC ₂ *-170°C-I
	CPL ₁₋₄ 25	SmF ₁ *-58°C-SmF ₂ *-77°C-SmC ₁ *-130°C-SmC ₂ *-151°C-I

При плавлении *M1* образует *SmF** фазу с периодом 30,5 Å и наклоном молекул в слоях 26°. Уменьшение наклона молекул облегчает азимутальную расстройку, что способствует превращению бислоевой структуры в однослойную. Димеры в *SmF** фазе не разрушаются, поэтому сохраняется и компенсация дипольных моментов. У *M2* азимутальная расстройка и возникновение радиальных нарушений сдерживаются за счет дополнительных диполь-дипольных взаимодействий, поэтому при плавлении образуется *Cr-H** фаза ($a=4,53$ Å, $b=9,18$ Å, $c=34,5$ Å, $\beta=117,1^\circ$, $n=2$, $\rho=1,251$ г/см³) с той же симметрией $P2_1$. Компенсация поперечных дипольных моментов молекул в слое *Cr-H** фазы отсутствует.

Ахиральные мономеры *M3* и *M4* в кристаллической фазе образуют моноклинные структуры смектогенного типа с полярной симметрией: $P2_1$ у *M3* ($a=5,20$ Å, $b=10,62$ Å, $c=33,4$ Å, $\beta=128^\circ$, $n=2$, $\rho=1,072$ г/см³) и $P2$ у *M4* ($a=16,0$ Å, $b=4,96$ Å, $c=37,2$ Å, $\beta=113^\circ$, $n=4$, $\rho=1,246$ г/см³). Пространственная группа $P2_1$ требует антипараллельной продольной и параллельной поперечной ориентации осей молекул *M3*, а группа $P2$ попарно антипараллельной ориентации и продольных и поперечных осей молекул *M4*. У молекул *M3* и *M4* из-за разориентации дипольных моментов C=O групп суммарный поперечный дипольный момент $\mu_m < 1$ Д. При нагревании *M3* образует *SmC* и *N*, а *M4* *SmA*

и N мезофазы. У $M3$ в нематике соотношение параметров нарушений в продольной и боковой укладке указывает на то, что слоевая структура полностью не разрушена. В нематической фазе $M4$ ситуация обратная, что характерно для классической нематической фазы.

В смесевых композициях хиральных и ахиральных молекул в диапазоне исследуемых концентраций (табл. 1) фазовое расслоение в кристаллическом состоянии наблюдается всегда, а в мезоморфном зависит от структуры и соотношений смешиваемых компонентов. Так с уменьшением разности в длинах смешиваемых молекул тенденция к фазовому расслоению усиливается. Однако в отношении влияния концентрации хиральных компонентов $M1$ и $M2$ в смесях с ахиральным компонентом $M3$ на фазовое расслоение ситуация взаимно противоположная. Усиление тенденции к фазовому расслоению с увеличением концентрации $M1$ связано с образованием относительно устойчивых димеров, что уменьшает их способность к смешиванию. В исследованных смесях не следует ожидать более сильных полярных свойств, чем у исходных компонентов.

Хиральные гомополимеры $P1$ и $P2$, полученные свободной радикальной полимеризацией из мономеров $M1$ и $M2$, образуют SmF^* и SmC^* фазы с бислоевой структурой. С точки зрения наилучшего соответствия рентгеновскому эксперименту следует, что боковые группы наклонены к основной цепи и ориентированы так, что $C-CH_3$ фрагменты в них лежат в плоскости наклона боковых групп. При этом дипольные моменты $C=O$ групп в слоях бислоя оказываются одинаково ориентированными перпендикулярно плоскости наклона. Такая модель подтверждается и энергетической оценкой при компьютерном моделировании структуры молекул $P1$ и $P2$. Рентгенограммы полимеров, ориентированных магнитным (1,2 Т) и постоянным электрическим (700 кВ/м) полями типичны для хиральной смектики, но оцененные из них структурные параметры имеют некоторые отличия, обусловленные различием в ориентационном механизме. Смектические слои ориентируются перпендикулярно магнитному полю и вдоль электрического поля. Воздействие электрического поля на трансляционную упорядоченность слоевой и внутрислоевой структуры в целом слабее, чем магнитного поля. Раскрутка геликоида не наблюдается.

Ахиральные гомополимеры $P3$ и $P4$. Рентгеноструктурные исследования показывают, что полимер $P3$ образует три SmA структуры с соразмерными 59,5 Å и несоразмерными 54 Å и 47,5 Å бислоевыми периодами. В основе структурных превращений $SmA-SmA_{d1}$ и $SmA_{d1}-SmA_{d2}$, по-видимому, лежат эффекты, связанные как с изменением гибкости развязок, соединяющих мезогенные группы с основной цепью, так и с изменением гибкости основной цепи. $P3$ удалось ориентировать только закручиванием и растяжением. При этом было обнаружено *влияние ориентирующего воздействия на структуру полимера*, проявляющуюся в изменении слоевого периода (закручивание) и внутрислоевых нарушений (закручивание, растяжение) по сравнению с неориентированным образцом. Полимер $P4$ с дополнительным $C=O$

фрагментом в хвосте боковых групп, образует две смектические фазы – SmF и SmC . Так как поперечные дипольные моменты боковых групп у $P4$ меньше $1D$, то в отношении обнаружения сильных полярных свойств у этого полимера прогноз отрицательный.

Сополимеры на основе мономеров $M1$ и $M3$. От ориентированных магнитным полем сополимеров получены рентгенограммы, соответствующие Sm^*F и Sm^*C фазам, но отличающиеся азимутальным распределением интенсивности в рефлексах в зависимости от соотношения хиральных и ахиральных компонентов. У $CPL_{1-3}75$ рентгенограммы в обеих фазах соответствуют так называемой структуре *книжной полки*, у $CPL_{1-3}50$ они типичны для упомянутых хиральных смектических фаз, а рентгенограммы $CPL_{1-3}25$ характерны для структуры *шеvronного* типа. При ориентации постоянным электрическим полем таких отличий не наблюдаются. Из-за различного механизма ориентации у электрически и магнитно ориентированных сополимеров (как и у гомополимера $P1$) структурные параметры отличаются.

Моделирование бислоевой структуры сополимеров и дифракционные расчеты позволяют объяснить эти различия. Так у $CPL_{1-3}75$ и $CPL_{1-3}25$ слои, из которых состоит бислой, имеют различный по соотношению хиральных и ахиральных компонентов состав, то есть один слой содержит преимущественно компонент $P1$ или $P3$ соответственно, а в другом соотношение компонентов почти одинаковое. В первом случае это, по-видимому, привело к некоторому увеличению и шага спирали геликоида, а во втором к разрушению геликоидальной структуры. У $CPL_{1-3}50$ состав обоих слоев бислоя одинаков, и только у него степень ориентации боковых групп при воздействии электрическим полем оказывается выше, чем в случае магнитного поля. А это является признаком деформации геликоидальной структуры, приводящей к макроскопической поляризации сополимера.

Из энергетической оценки фрагментов $CPL_{1-3}50$ с различной ориентацией боковых групп следует, что наименьшей энергией обладает фрагмент, для которого характерны: одинаковое соотношение хиральных и ахиральных боковых групп в слоях бислоя, противоположная азимутальная ориентация как тех, так и других в соседних слоях и наклон боковых групп к основной цепи. Такая структура фрагмента не вступает в противоречие с дифракционно подтвержденной моделью. В этом случае поляризация в слоях бислоя должна иметь одно и то же направление. Следует отметить, что энергетическая разница между полярными состояниями с различной по отношению к основной цепи азимутальной ориентацией хиральных групп для фрагмента $CPL_{1-3}50$, меньше, чем для $CPL_{1-3}75$ или $P1$, что дает возможность переключения структуры меньшим по величине электрическим полем.

Сополимеры на основе мономеров $M1$ и $M4$ образуют бислоевые SmF^* и SmC^* фазы. Для сополимеров с различным соотношением хиральных и ахиральных ахиральных компонентов наблюдаются характерные

температурные изменения структурных параметров внутри SmC* фазы, обусловленные, по-видимому, различным содержанием хиральных и ахиральных боковых групп в слоях бислоя (ситуация та же, что и в случае сополимеров на основе M1 и M3). То есть бислои $CPL_{1-4}75$ и $CPL_{1-4}25$ можно рассматривать как своего рода двухфазную систему. В случае $CPL_{1-4}50$ перспективы обнаружения полярных свойств те же, что и у $CPL_{1-3}50$, но за счет взаимодействий эфирных групп в хвостах ахиральных боковых фрагментов структура сополимера менее лабильна.

Отличительная особенность сополимеров на основе мономеров M2 и M3 – относительно высокая температура перехода SmF*-SmC* и существенно меньший угол наклона мезогенных групп в SmC*, чем в SmF* фазе, что облегчает азимутальную расстройку. Бислоевая структура $CPL_{2-3}75$ состоит из слоев одинакового состава с *частичной* компенсацией дипольных моментов хиральной составляющей. У $CPL_{2-3}50$ такой компенсации нет (его структура как у $CPL_{1-3}50$), и поляризация должна быть сильнее. Из-за меньшего (по сравнению с $CPL_{1-3}50$) поперечного дипольного момента структура $CPL_{2-3}50$ более консервативна в отношении возможности электрического переключения. Наиболее вероятная модель $CPL_{2-3}25$: в SmF* фазе слои бислоя неодинакового состава, но с одинаковым направлением поляризации; в SmC* фазе из-за азимутальной расстройки полярные свойства становятся слабее, а в SmA фазе из-за полной азимутальной разориентации боковых групп структура становится неполярной. Макроскопическая поляризация у SmF* и SmC* может появиться только при деформации, но из-за относительно небольшого количества хирального компонента эффект не может быть сильным.

Глава 4 посвящена получению полярных пленок Ленгмюра-Блоджетт и стабилизации их структуры путем фотополимеризации. Нестабильность искусственно выстроенных пленочных структур ведет за собой нарушение в том или ином виде их регулярности и даже целостности и, как следствие, к частичной или полной потере свойств, обеспечивающих выполнение основной функции. Исходным материалом служили исследованные в объемном состоянии (глава 3) паразамещенные хиральные бифенилы M1, M2, ахиральные фенилбензоаты M3, M4 и их смеси. Соединения содержат акрилатную группу, что обеспечило возможность их полимеризации в монослое на поверхности воды и в мультислойной пленке на твердой подложке, используя УФ излучение ртутной лампы.

Характерные π -A изотермы, полученные при формировании монослоев мономеров, представлены на рис. 1. Все молекулы имеют гидрофобный хвост и гидрофильную головку, но наличие в молекулах других гидрофильных и гидрофобных групп не позволяют отнести их к классическим амфифильным соединениям. Из соотношений площадей, приходящихся на молекулу в конденсированной фазе, и поперечных сечений молекул можно заключить, что все мономеры образуют монослои, молекулы в которых располагаются наклонно относительно поверхности воды. Плотность и устойчивость

(определяемая давлением разрушения — коллапсом) монослоев выше у бифенилов, чем у фенилбензоатов, и они повышаются с увеличением длины гидрофобного хвоста у молекул.

Устойчивость монослоев, образуемых смесями бифенилов и фенилбензоатов (M_1 - M_3 , M_2 - M_3), зависит от их соотношения. Наибольший положительный эффект достигается при больших концентрациях бифенилов (75%) M_1 или M_2 . При больших концентрациях M_3 - наихудший показатель.

π -A изотермы для мономерных монослоев позволяют выбрать рациональные условия фотополимеризации. При УФ облучении мономерных монослоев во всех случаях, за исключением монослоя мономера M_3 , наблюдается их усадка (уменьшение площади, приходящейся на молекулу, приводящее к резкому падению давления) (рис. 1). УФ полимеризация гомомолекулярных монослоев не всегда приводит к повышению их устойчивости, например, в случае монослоев M_2 (снижение устойчивости) и M_3 (очень медленный рост давления говорит о разрушении монослоя при сжатии).

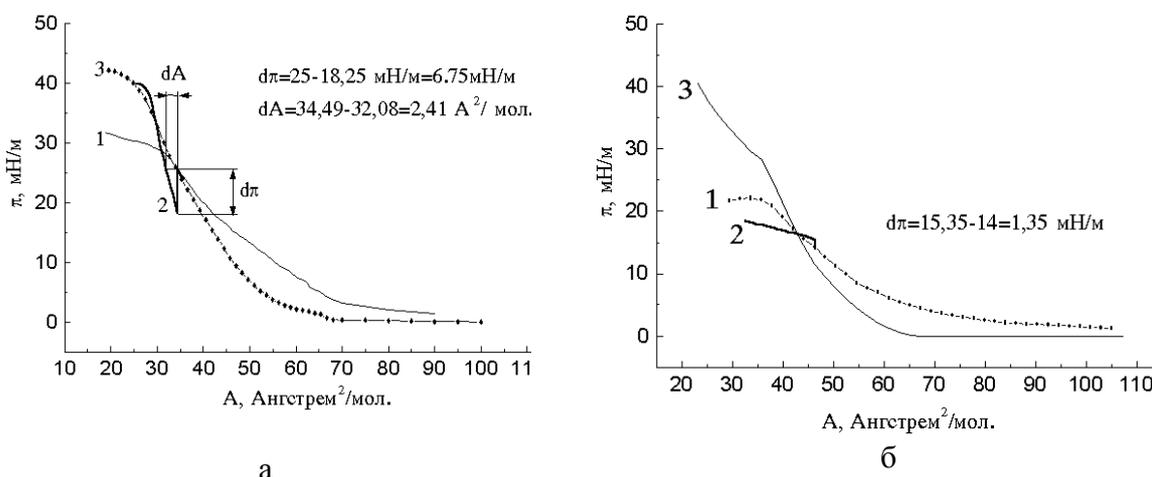


Рис. 1. π -A изотермы плавающих слоев на основе: а — M_1 и P_1 ; б — M_3 и P_3 : мономерного (1), мономерного после УФ облучения (2) и полимерного (3)

Устойчивость УФ облученных плавающих монослоев смесей M_1 - M_3 и M_2 - M_3 , как и исходных мономерных монослоев, зависит от содержания в них бифенилов и при больших его концентрациях (75%) превосходит устойчивость исходных мономерных монослоев.

Монослои, сформированные на основе молекул гребнеобразного полимера P_1 (на основе мономера M_1) более устойчивы, чем мономерные, но все попытки обнаружить рентгеновским методом полученную на их основе регулярную мультислойную структуру на твердой подложке были безуспешными. Для определения положения боковых групп полимера в полимерном монослое была создана сложная решетка (*сверхрешетка*), представляющая собой ЛБ пленку из чередующихся монослоев полимера P_1 и стеарата свинца, играющих роль структурирующих прокладок (рис. 2).

Сопоставление малоугловых рентгенограмм, полученных от такой *сверхрешетки* и от мультислоевой ЛБ пленки стеарата свинца, позволило установить, что боковые группы полимера в основном почти лежат в плоскости пленки, а следовательно — и на водной поверхности. Отсутствие слоевой регулярности в полимерной пленке вызвано негладкостью поверхности плавающего слоя из-за невозможности уложить основную цепь в двумерный клубок на поверхности воды.

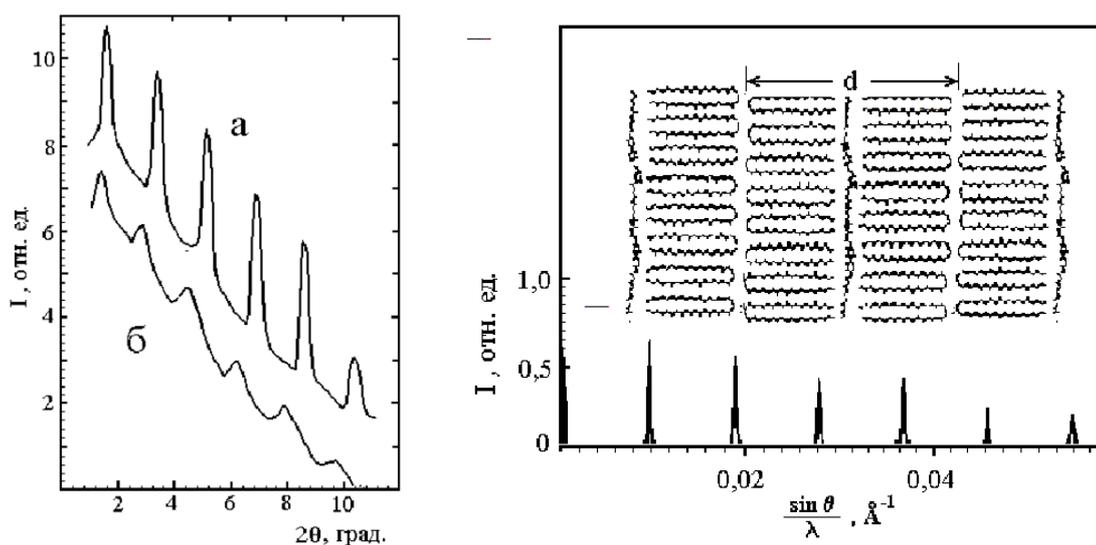


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы ЛБ пленки стеарата свинца (а) и сверхрешетки, собранной из монослоев полимера Р1 и стеарата свинца (б), модель сверхрешетки и расчетная дифракция от нее (справа).

Таким образом, остаются два пути к решению задачи по получению регулярных полимерных ЛБ пленок: 1 — через УФ полимеризацию мономерных мультислоевых пленок на твердой подложке и 2 — через выстраивание мультислоевой структуры из УФ полимеризованных плавающих монослоев.

Мультислоевая пленка мономера M_1 , сфабрикованная по Шеферу, имеет полярную бислоевую структуру с ориентацией молекул в слоях того же типа, что и боковых групп у полимера Р1. Причина возникновения структуры с бислоевой периодичностью - реактивное нанесение второго монослоя или выталкивание части молекул из слоя на подложке с переворотом *голова к голове*. УФ облучение пленки M_1 приводит к увеличению ее периодичности почти в 1,5 раза, из-за возникновения дефектов в виде изломов при образовании полимерной цепи, что должно снижать ее полярные свойства. ЛБ пленка, сформированная по Шеферу из УФ полимеризованных на воде монослоев M_1 , дает дифракционную картину, соответствующую бислоевой структуре, очень близкой к структуре полимера Р1 в смектической *F* фазе. Здесь моделирование позволяет отличить бислоевую структуру, возникающую из-за реактивного нанесения второго монослоя изотактического полимера (*односторонняя гребенка*) на подложку, от бислоевой структуры синдиотактического полимера (*двухсторонняя гребенка*), рис. 3. Так как для

второго варианта фактор рассогласования (R-фактор) существенно ниже, то можно сделать вывод о конформационном превращении *изотактик-синдиотактик* в монослой при отрыве его от воды.

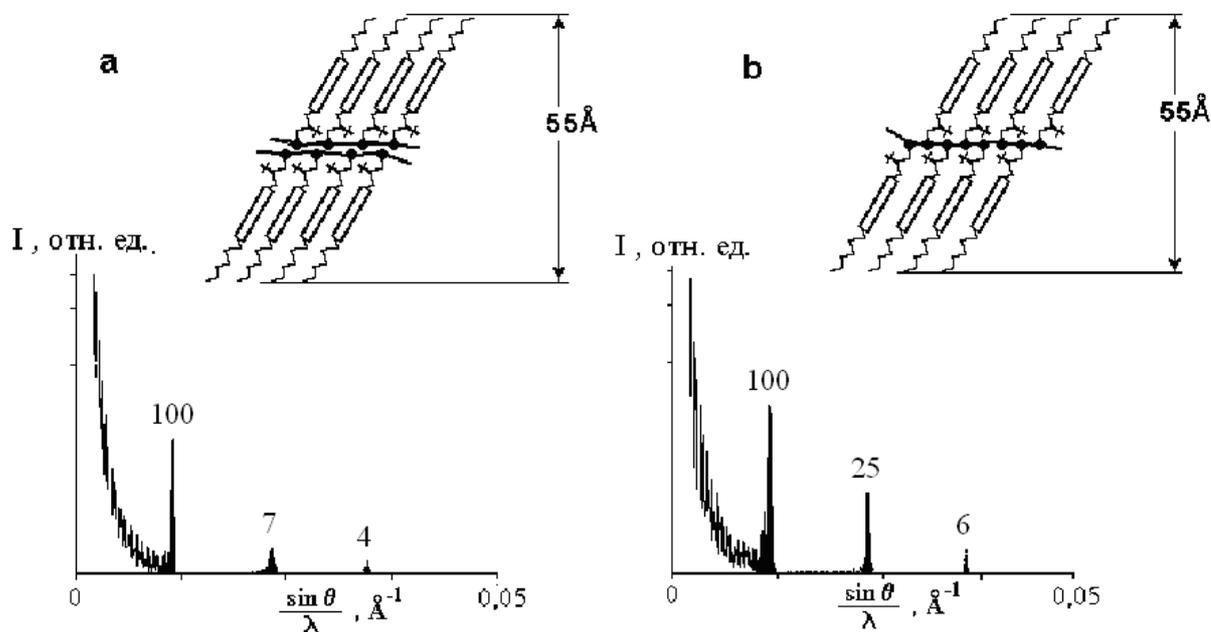


Рис. 3. Структурные модели ЛБ пленок из УФ полимеризованных монослоев на основе мономера М1 и соответствующие кривые межслоевой дифракции: а) для изотактических молекул ($R=0,335$) и б) для синдиотактических молекул ($R=0,091\%$).

ЛБ пленки мономеров М2, М3 и М4 имеют структуру с однослойной периодичностью, но в отличие от кристаллической фазы с параллельным расположением молекул в слоях. Из монослоев мономера М3 при различном давлении были получены структуры, близкие по межслоевым периодам к кристаллической и смектической С фазам. Это указывает на то, что конденсированная фаза монослоя включает в себя и двумерный аналог жидкокристаллической фазы. Характерная особенность мономерных пленок М2, М3 и М4 - перекрытие концевых групп в соседних слоях, что может экранировать С=С связи и препятствовать полимеризации. Так УФ облучение ЛБ пленок мономеров М3 и М4 из-за эффекта экранирования не приводит к каким-либо структурным изменениям в пленке.

Структура пленок, сфабрикованных из УФ полимеризованных монослоев М2 и М4 тоже с однослойной периодичностью, а не бислоевой как у гребнеобразного полимера в смектической фазе. Взаимодействие эфирных групп в хвостах молекул М2 и М4, по-видимому, препятствуют конформационному превращению с образованием бислоевой структуры. Из УФ облученных монослоев М3 (как и в случае смеси с 75% содержанием М3) не удалось выстроить регулярную мультислоевую пленку из-за их неоднородности.

В ЛБ пленках смесей М1-М3 и М2-М3 отсутствует фазовое расслоение (за исключением МХ₁₋₃75). Все пленки имеют структуру с однослойной

периодичностью и с параллельным расположением молекул в слоях. В структурах ЛБ пленок смесей (за исключением смеси МІХ₂₋₃75) присутствует элемент перекрытия концевых групп молекул в соседних слоях, что препятствует УФ полимеризации пленки. Подтверждением такого вывода могут служить изменения в УФ облученной ЛБ пленке смеси МІХ₁₋₃75, происшедшие через 1,5 года. Одна из гетерофазных структур с однослойной периодичностью трансформировалась в бислоевую структуру с периодом, совпадающим с периодом кристаллической фазы мономера М1.

Электроннографическое исследование ЛБ пленки на основе УФ полимеризованных монослоев МІХ₁₋₃50 показывает, что в пленке присутствует в основном мономерный компонент. Моделирование структуры пленки и расчет рентгеновской дифракции подтверждает это. На основании полученных результатов можно заключить, что после УФ облучения стойкость монослоев уменьшается из-за их гетерофазности. Монослои наряду с полимерной составляющей могут содержать значительное количество мономера. А так как полимерные боковые группы из-за возникающих стерических затруднений почти ложатся на поверхность воды, то при контакте подложки с пленкой при переносе *по Шефферу* на нее могут преимущественно садиться мономерные молекулы. В пленке на основе УФ полимеризованных монослоев МІХ₁₋₃75 мономерный компонент тоже присутствует, но уже в незначительном количестве. Моделирование и дифракционные расчеты дают полярную структуру из изотактических полимерных молекул с однослойной периодичностью. Таким образом, увеличение концентрации фенилбензоатного компонента в смеси приводит к образованию более рыхлого монослоя и, как следствие, к более выраженной гетерофазности после УФ полимеризации.

В **Главе 5** приведены результаты исследований по формированию структур с транспортными каналами из полостей макроциклических молекул (краун-эфиров) в сочетании с возможностью управления их макроскопической ориентацией в ленточных монослоях и ЛБ пленках и возможностью стабилизации структуры последних. Рентгенографически исследовались объемные образцы дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 с различными заместителями, содержащими азометиновые и енаминокетонные фрагменты (рис. 4), и ЛБ пленки на их основе, в том числе и проводящие пленки, сформированные на основе комплексов краун-эфиров с ундециленатом калия (К-О-СО-(СН₂)₉=СН₂), лаурилатом натрия (Na-О-СО-С₁₁Н₂₃) и фуллереном С₆₀.

Объемные образцы дизамещенных краун-эфиров в кристаллической фазе образуют структуры, относящиеся к моноклинной сингонии с одной и той же симметрией P2/m. Структуры близки по плотности упаковки, где присутствует общий элемент — упаковка *внахлест*, при которой перекрываются заместители соседних молекул, что характерно для нематогенных структур (рис. 5).

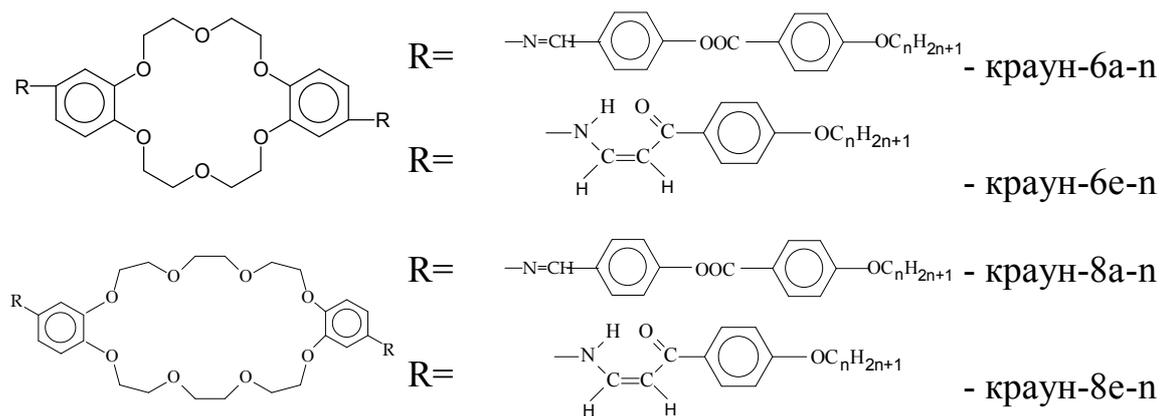


Рис. 4. Структурные формулы краун-эфиров.

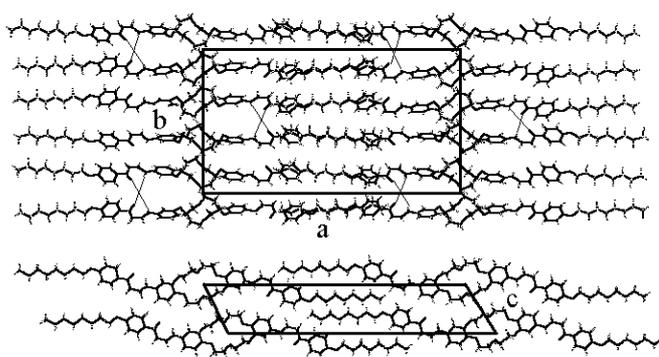


Рис. 5. Упаковка молекул краун-6е-8 в моноклинной решетке: $a = 35,63 \text{ \AA}$, $b = 19,9 \text{ \AA}$, $c = 9,04 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 111,7^\circ$, $P2/m$, $\rho = 1,01 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Параметры ячейки зависят от величины короны и длины боковых заместителей, которые влияют и на степень растянутости центрального фрагмента. Присутствие в заместителях енаминокетонных группировок приводит к существенному увеличению поперечных размеров ячейки за счет числа входящих в нее молекул. Причина кроется, по-видимому, в образовании не только внутримолекулярных, но и межмолекулярных водородных связей $\text{N-H} \cdots \text{O}$ при реализации парных контактов енаминокетонных фрагментов соседних молекул, что делает структуру в энергетическом отношении более выгодной. Косвенно наличие таких связей подтверждается данными ИК-спектров этих соединений, где присутствует широкая и интенсивная полоса поглощения валентных колебаний N-H групп в области 3416 см^{-1} (обычно эта полоса имеет низкую интенсивность).

При плавлении такой решетки остаются двумерные фрагменты из *сшитых* водородными связями молекул. Так как продольные нарушения в упаковке этих фрагментов меньше, чем поперечные, то возникает структура с признаками слоистости. Действительно, рентгенограмма, полученная при плавлении образца в магнитном поле, соответствует нематике, но с признаками шевронной структуры. Это так называемая *скошенная сиботактическая* нематическая фаза. При взаимодействии молекул краун-эфиров с азометиновыми фрагментами в заместителях водородные связи отсутствуют и, как следствие, при плавлении кристаллической решетки образуется *классическая* нематическая фаза. Благодаря водородным связям,

структура становится более консервативной, и этот фактор можно использовать для стабилизации слоевых структур, формируемых по ЛБ технологии.

Формирование монослоев и структура ЛБ пленок. Полученные при формировании ленгмюровских монослоев на основе молекул дизамещенных краун-эфиров π -А изотермы могут отличаться формой и началом роста давления. Различие в их ходе, как выяснилось, зависит не только от степени покрытия или концентрации растворенных молекул, но и в решающей степени от температуры субфазы.

Установлено, что при температурах ниже 17° π -А изотермы имеют характерный горб или плато, положение которого не является строго фиксированным как по площади, так и по поверхностному давлению. Наличие горба (или плато) на π -А изотермах краун-эфиров обычно связывают с фазовым переходом из жидкорасширенного в конденсированное состояние, хотя относительно механизма фазового перехода однозначного мнения нет. Вид фазового перехода обуславливается кинетическими ограничениями – при уменьшении скорости сжатия или уменьшении длины заместителей *горб* превращается в *плато*. С повышением температуры наблюдается вырождение горба (или плато), и, начиная с 23°C , он уже не наблюдается, рис. 6.

С учетом всех обнаруженных особенностей поведения π -А изотерм механизм структурных превращений в плавающем слое можно объяснить следующим образом. Молекулы краун-эфиров склонны к агрегированию, но этому могут препятствовать молекулы растворителя, удерживаемые молекулами краун-эфиров. Соотношение агрегированных и неагрегированных молекул в формируемом слое и будет определять положение горба или плато (фазового перехода) на изотерме. При достижении определенного давления (зависящего от температуры) молекулы растворителя выдавливаются из монослоя и запускается механизм агрегации плосколежащих молекул краун-эфира. В пользу такой интерпретации говорит и тот факт, что при вторичном сжатии разжатого монослоя получается только гладкая изотерма, так как образовавшиеся агрегаты уже не распадаются. При повышенной температуре (23 - 24°C) растворитель начинает уходить с поверхности воды уже на начальной стадии формирования монослоя и, как следствие, получается гладкая изотерма.

В зависимости от конформационной жесткости краун-эфиров при фазовом переходе молекулы или меняют пространственную ориентацию, наезжая друг на друга с последующим переворотом на ребро (*жесткие* краун-6), или перекручиваются в области короны, из-за чего плотный контакт соседних молекул при образовании агрегата реализуется с продольным сдвигом их друг относительно друга (*гибкие* краун-8). Это обуславливает различие в структуре сформированных монослоев и, как следствие, в структуре ЛБ пленок, получаемых на их основе. По рентгеновским данным они соответственно

имеют или квазидвумерную структуру с однослойной периодичностью или несоразмерную бислоевую структуру с внутренним перекрытием молекул.

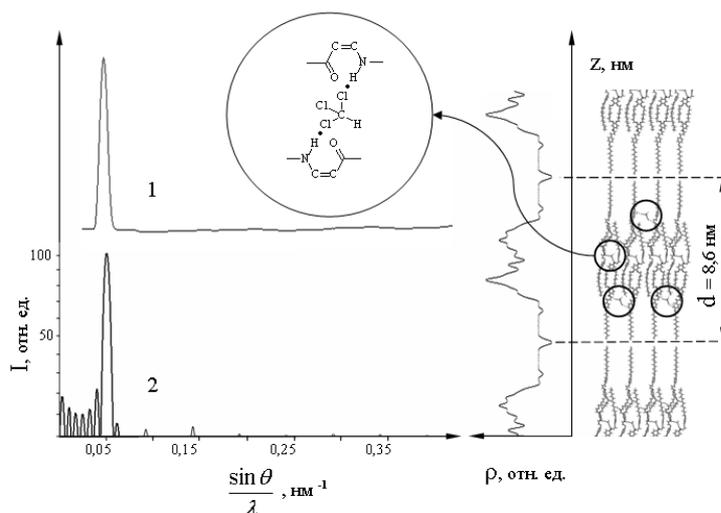
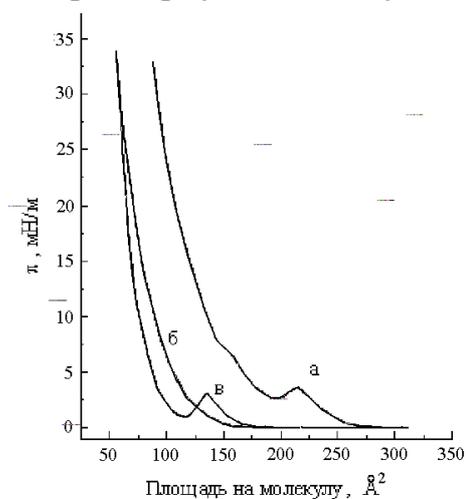


Рис. 6. π -А изотермы краун-6-а10: а – 0,5 мг/мл; 1,7 мл/м²; 17°С, б – 0,5 мг/мл; 1,7 мл/м²; 24°С, в – 0,25 мг/мл; 2,14 мл/м²; 17°С. Рис. 7. Упаковка молекул краун-8-е12 в ЛБ пленке, электронная плотность $\rho(z)$, экспериментальная (1) и расчетная (2) интенсивности рассеяния мультислойной структурой для ЛБ пленки, нанесенной при $\pi = 15$, мН/м. R-фактор = 0,021.

При формировании ЛБ пленок из плавающих слоев дизамещенных краун-эфиров строение заместителей может оказывать заметное влияние на стабильность их структуры. Так в структуре ЛБ пленок краун-эфиров с азометиновыми группировками в заместителях возникает существенное перекрытие концевых фрагментов молекул в соседних слоях, что не позволяет рассматривать такую структуру как квазидвумерную. Такой структурный элемент характерен для кристаллической фазы. В случае, когда в заместителях присутствуют енаминокетонные группировки, структура ЛБ пленок остается или квазидвумерной, аналогичной смектической структуре с однослойной (краун-6е-п), или несоразмерной бислоевой (краун-8е-п, см. рис. 7) периодичностью. По-видимому, взаимодействие активных енаминокетонных группировок соседних молекул в слоях или непосредственно или через молекулу хлороформа с образованием водородных связей делает квазидвумерную структуру более устойчивой в отношении кристаллизации.

Исследование поведения молекул краун-эфиров в плавающих слоях вместе с солями жирных кислот и фуллереном C₆₀ проводилось в целях создания пленочных структур с пространственно локализованными наноразмерными проводящими элементами.

Изотермы плавающих слоев на основе смесей краун-8-е12 или с ундециленатом калия (УК), или с лауринатом натрия (ЛН) в соотношении 1:2 отличаются от изотермы чистого краун-8-е12 сдвигом фазового перехода (в виде *горба*) из жидкорасширенного в жидкоконденсированное состояние в

область больших площадей на молекулу, что свидетельствует об образовании комплексов. Их поведение в монослое весьма схоже с поведением молекул жестких краун-эфиров, так как при образовании комплекса корона краун-эфира теряет конформационную подвижность. Второй фазовый переход (в виде плато или перегиба), связанный с переориентацией фрагментов образовавшегося комплекса в плавающем слое, как и первый (в виде горба) зависит от температуры, но в меньшей степени. При 24°C протяженность *плато* лишь уменьшается и сдвигается в область меньших площадей на молекулу в то время как *горб* исчезает совсем.

По данным рентгеновского эксперимента ЛБ пленка комплекса КЭ-УК, нанесенная из конденсированной фазы, имеет квазидвумерную структуру с однослойной периодичностью (центральные части молекул КЭ наклонены *на ребро*, перекрывание концевых фрагментов отсутствует). В полости краун-эфира (донор) находятся два иона (K^+), а кислотные остатки встроены в слои и ориентированы параллельно заместителям, рис. 7. Учет регулярного встраивания молекул растворителя в модельную структуру приводит к уменьшению R-фактора с 0,038 до 0,024. Структура ЛБ пленки на основе комплекса, образуемого краун-8-e12 с ЛН отличается расположением кислотных остатков (не вдоль, а поперек заместителей).

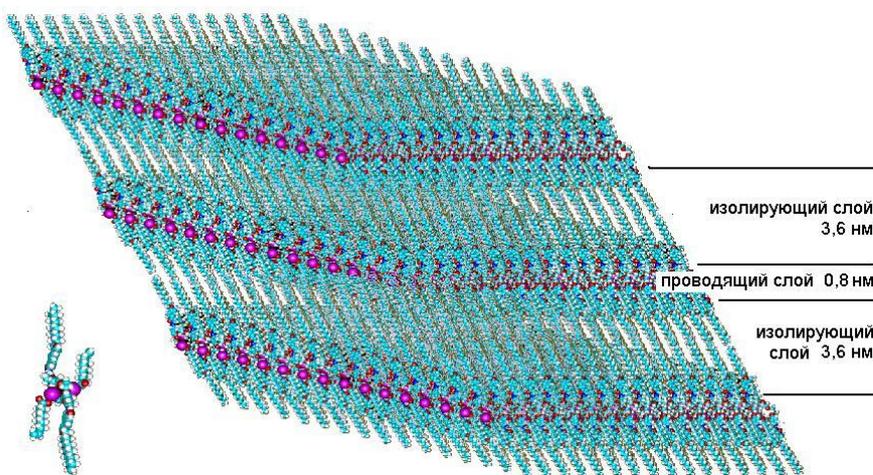


Рис. 8. Фрагмент структуры мультислойной ЛБ пленки, сформированной на основе комплекса, образованного дизамещенным дибензо-24-краун-8 и ундециленатом калия, — *многожильный кабель* с наноразмерными изолированными проводящими элементами.

ЛБ пленки комплексов КЭ-УК и КЭ-ЛН квазидвумерные и не кристаллизуются. Отдельный слой пленки можно рассматривать как сэндвичевую структуру, состоящую из проводящего слоя, содержащего проводящие каналы, образованные коронами КЭ, и диэлектрических слоев, образованных заместителями КЭ. В целом пленка представляет собой пакет таких сэндвичей, который может служить прообразом наноразмерного многожильного кабеля с изолированными проводниками, рис. 8.

Краун-эфиры использовали и для подавления агрегации фуллерена C_{60} , склонного к образованию трехмерных агрегатов, что делает весьма проблематичным формирование только на его основе ленгмюровских монослоев и регулярных слоистых структур. Использование незамещенного краун-эфира в качестве комплексообразователя, способного, несмотря на

отсутствие гидрофобногидрофильного баланса, образовывать устойчивый монослой, целесообразно для увеличения площади на поверхности субфазы, приходящую на полости макроциклов, а, следовательно, и вероятности попадания в них молекул фуллера.

К важной особенности π -A изотерм, полученных при исследовании структурных превращений в плавающих слоях ДБ18К6 и C_{60} (с соотношением 2:1), следует отнести тот факт, что начало роста давления соответствует площади, заметно превышающей максимальную площадь, приходящуюся на условную молекулу, что указывает на отсутствие агрегации молекул C_{60} на начальной стадии формирования монослоя. Структурные превращения в монослое, в результате которых образуются комплексы типа *сэндвич*, представлены на рис.9. Небольшой гистерезис в ходе прямой и обратной изотерм также свидетельствует, что агрегация C_{60} в значительной степени подавлена, так как комплекс *краун-эфир – фуллерен* образуется за счет стерических затруднений и при декомпрессии распадается.

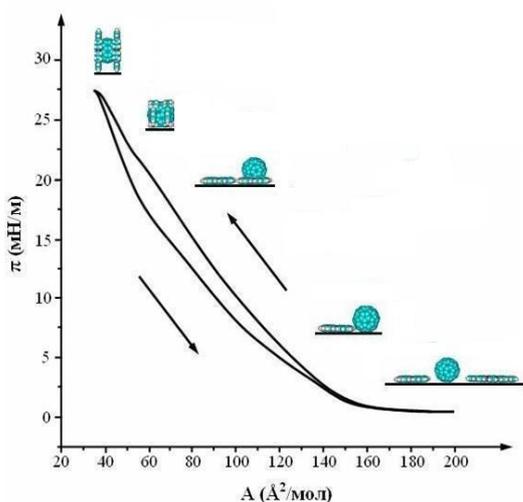


Рис. 9. π -A изотермы и схема структурных превращений в плавающем слое на основе ДБ18К6 и C_{60} .

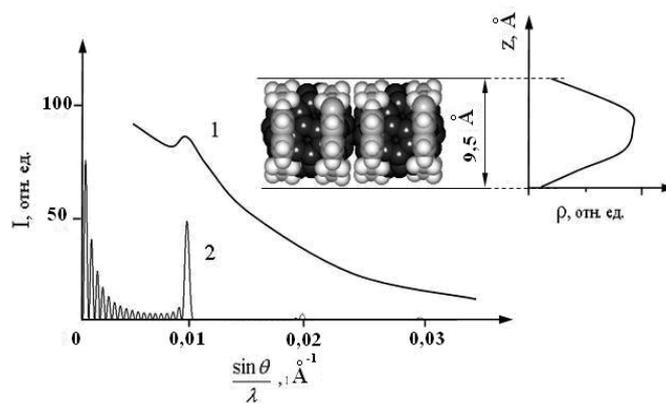


Рис. 10. Структурная модель и проекция электронной плотности слоя, экспериментальная (1) и расчетная (2) дифракционные кривые для ЛБ пленки на основе системы ДБ18К6 – C_{60} (R-фактор = 0,04).

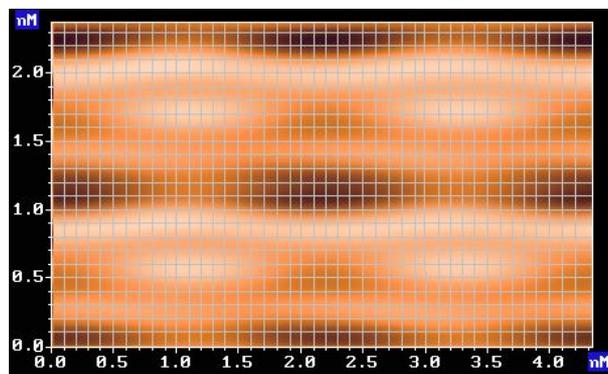
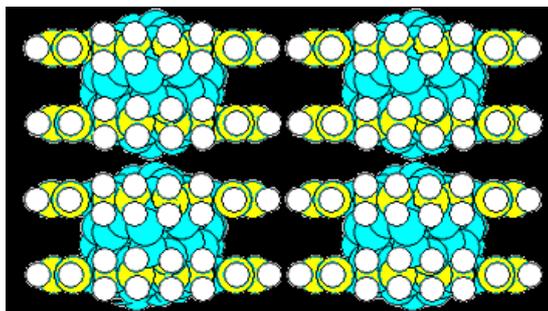


Рис. 11. Модельная структура и АСМ изображение ЛБ пленки на основе комплексов, образованных молекулами ДБ18К6 и C_{60} .

Данные малоугловой рентгеновской дифракции (рис. 10) и АСМ исследования (рис. 11) ЛБ пленки, собранной из гетеромолекулярных монослоев ДБ18К6 и С₆₀, показали, что сэндвичеобразный комплекс является базовым элементом в структуре слоя. При этом структура такова, что С₆₀ контактируют друг с другом, образуя цепочки, не выходящие за пределы отдельного слоя. Следует отметить, что полученные ЛБ пленки (как и пленки на основе комплексов КЭ-УК и КЭ-ЛН) одноосные и не имеют макроскопической ориентации в плоскости слоев.

Глава 6. Здесь представлены результаты структурных исследований объемных образцов и ЛБ пленок мезогенных комплексов лантаноидов, которые привлекают внимание, как своими магнитными свойствами (сильные органические парамагнетики), так и значительно более низкими (по сравнению с комплексами, содержащими анионы иной природы) температурами фазовых переходов, табл. 2. Основное внимание уделялось температурному поведению структурных параметров объемных фаз комплексов при ориентации магнитным (или электрическим) полем, установлению корреляции между структурой этих фаз и структурой ЛБ пленок, сформированных на основе комплексов, и возможности использования этих комплексов для создания двuosных пленочных текстур.

Таблица 2

Структурные формулы комплексов лантаноидов и их магнитная анизотропия

Комплекс	Структура	X	LH	$\Delta\chi$, 10^{-12} м ³ /кмоль
Dy	[Dy(LH) ₃][X] ₂	SO ₄ -C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅ -O-C ₆ H ₃ (OH)-C=N-C ₁₈ H ₃₇	-3700
Er _I Er _{II}	[Er(LH) ₃][X] ₃	SO ₄ -C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅ -O-C ₆ H ₃ (OH)-C=N-C ₁₆ H ₃₃ C ₁₄ H ₂₉ -O-C ₆ H ₃ (OH)-C=N-C ₁₈ H ₃₇	2300 (300)
Ho	[Ho(LH) ₃][X] ₃	SO ₄ -C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉ -O-C ₆ H ₃ (OH)-C=N-C ₁₈ H ₃₇	-3700
Tb	[Tb(LH) ₃][X] ₃	SO ₄ -C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉ -O-C ₆ H ₃ (OH)-C=N-C ₁₈ H ₃₇	-6300

Объемные образцы ориентировались в рентгеновской магнитной камере полем 1,2 Т как при *быстром* (1 град./мин.), так и при *медленном* (0,2 град./мин.) охлаждении из изотропной фазы. Рентгено съемка ориентированных образцов проводилась *in situ* в цикле нагревания в интервале от комнатной температуры до точки просветления.

Исследованные комплексы образуют по две (SmF и SmC) или три (SmB, SmF и SmC) смектические фазы. У комплексов с более короткими лигандами (комплексы Dy и Er_I) SmB фаза не наблюдается, по-видимому, из-за того, что температура фазового перехода SmF-SmB для них оказывается ниже температуры стеклования. Особенность ориентированных образцов – слабая ориентация в целом при достаточно высокой степени ориентации собственно слоевой структуры ($S = 0,8$). При этом, как показывают дифракционные

расчеты от моделей, молекулы комплексов имеют вытянутую конформацию, но в SmC фазе имеется тенденция к небольшому перекрытию концевых фрагментов лигандов в соседних слоях.

Поведение дифракционных параметров комплексов при фазовых переходах весьма сильно зависит как от их молекулярной структуры, так и от предыстории — от скорости охлаждения образцов при ориентации полем и от природы поля (электрического или магнитного). Скорость охлаждения в магнитном поле влияет на температуру фазового перехода SmF-SmC. Однако, если наблюдающийся у комплекса Но сдвиг фазового перехода в сторону более низкой температуры при большей скорости охлаждения можно объяснить эффектом переохлаждения, то у комплекса Ду этот сдвиг происходит в сторону более высокой температуры.

Другой необычный факт для этого комплекса, ориентированного при медленном охлаждении в магнитном поле — существенный сдвиг по температуре характерных изменений ширины малоугловых и широкоугловых рефлексов (рис. 12). То есть комплекс диспрозия ведет себя как двухфазная система: центральные части комплекса, образующие слои, — одна фаза, а хвосты лигандов, образующие своего рода прослойки между слоями, — другая фаза. Причем двухфазность проявляется как эффект магнитного поля, в котором центральная часть комплекса (парамагнетик с отрицательной магнитной анизотропией) и хвосты лигандов (с положительной диамагнитной анизотропией) должны ориентироваться по-разному. При быстром охлаждении в поле эффект не наблюдается, так как в этом случае молекула комплекса ведет себя как единое целое.

В случае комплексов эрбия с положительной магнитной анизотропией (табл. 2) характерные изменения ширины рефлексов при фазовом переходе происходят синхронно, как в однофазной системе, так как отсутствует конфликт, связанный с ориентацией центральной части комплекса и периферийных групп лигандов в магнитном поле (рис. 12).

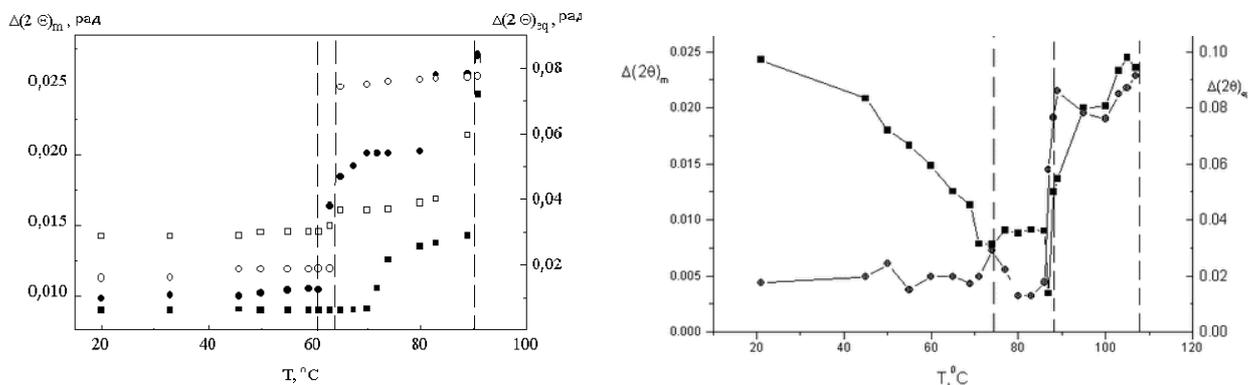


Рис. 12 Температурные зависимости полуширины широкоугловых (●) и малоугловых (■) максимумов комплексов Ду (слева) и ErII (справа). Ориентация при медленном (●, ■) и быстром (○, □) охлаждении в магнитном поле 1,2 Т.

При ориентации постоянным электрическим полем комплекса Dy в SmC фазе наблюдается тенденция к заметному уменьшению слоевого периода, а в низкотемпературной фазе слой период совпадает с длиной молекулы как в SmB фазе. При этом заметных изменений в ширине малоугловых рефлексов при фазовом переходе не наблюдается, а ширина широкоугловых рефлексов продолжает существенно нарастать и после фазового перехода. Причина в механизме ориентации. В постоянном электрическом поле молекулы комплекса с положительной диэлектрической анизотропией стремятся ориентироваться параллельно полю. В SmC фазе за счет существенно возросшей проводимости, которая максимальна вдоль слоев, появляется тенденция к их развороту вдоль поля. Ориентационный конфликт и приводит к увеличению наклона молекул в слое.

Рентгено съемка комплексов при охлаждении вплоть до -15°C показала, что они не кристаллизуются, а сохраняют структуру смектики со структурированными слоями (SmF или SmB) в застеклованном состоянии. На основании этого факта можно ожидать, что и мультислойная структура ЛБ пленок будет в той же степени консервативна.

π -А изотермы, полученные при формировании ленгмюровских слоев на основе комплексов лантаноидов, однотипны, рис. 13. Они характеризуются нулевым начальным давлением и имеют ряд перегибов, указывающих на сложный характер структурно-фазовых превращений в плавающем слое, обусловленных изменением конформации комплексов, которая изменяется от вытянутой (в жидкорасширенной фазе) до весьма сильно изогнутой (в конденсированной фазе). Первое плато на изотерме соответствует превращению конденсированного монослоя в бислой, а второе - структурным превращением, связанным с изменением конформации комплексов в верхнем слое бислоевой структуры от изогнутой опять к вытянутой (при этом молекулы *встают на хвосты*). Увеличение температуры субфазы или скорости сжатия монослоя приводит к вырождению плато и сдвигу фазовых переходов в сторону больших площадей, приходящихся на молекулу. В этих случаях плавающий слой становится менее устойчивым из-за большей неоднородности.

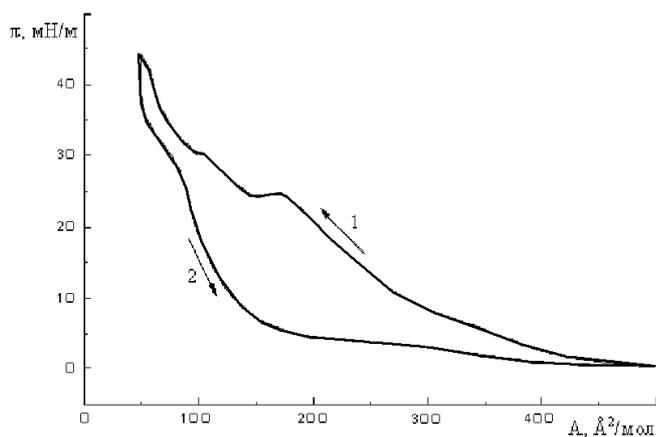


Рис. 13. π -А изотермы комплекса диспрозия 1- прямой ход, 2 - обратный ход (скорость изменения площади, приходящейся на молекулу в монослое $2,54 \text{ \AA}^2/\text{мин}$).

Последующие исследования ЛБ пленок на основе комплексов показали, что их структура зависит от давления нанесения, табл. 3. При низких давлениях переноса (до плато) образуются смектоподобные структуры с меньшим периодом (большим наклоном молекул), чем в случае более высоких давлений (выше первого плато), когда структура ЛБ пленки весьма близка структуре низкотемпературной смектики в объемном образце. При давлениях выше второго плато в плавающем слое из-за его неоднородности могут существовать структуры разного типа, табл. 3.

Способность жидкокристаллической структуры к отклику на воздействие магнитным полем была использована для создания макроскопически более упорядоченных тонких пленок лантаноидных комплексов, чем это предполагает стандартная ЛБ технология. При включении магнитного поля в процесс формирования плавающего слоя (рис. 11) появляется возможность получения пленочных структур с двуосной текстурой. Сконструированная магнитная приставка позволяет создавать поле с индукцией $B=0,05$ Тл ($H=4\cdot 10^4$ А/м). Как показывает расчет критического поля Фредерикса ($H_c=2\cdot 10^2$ А/м) этого достаточно для ориентации мезогенных комплексов на поверхности субфазы.

Таблица 3

Давление переноса и структурные данные для ЛБ пленок комплекса Ду.

$\pi=10$ мН/м			$\pi=24$ мН/м			$\pi=43$ мН/м		
Рефлекс	d, Å	I, отн. ед.	Рефлекс	d, Å	I, отн. ед.	Рефлекс	d, Å	I, отн. ед.
1	35,3	100	1	40,5	100	1	94	18,5
2	-	0	2	-	0	2	60	100
3	11,7	14	3	13,5	13	3	38	44,5
-	-	-	-	-	-	4	30	41,5

При формировании ленгмюровских слоев на основе комплексов в присутствии магнитного поля на изотермах появляется ряд характерных отличий, рис. 15. Это более позднее начало роста давления на начальной

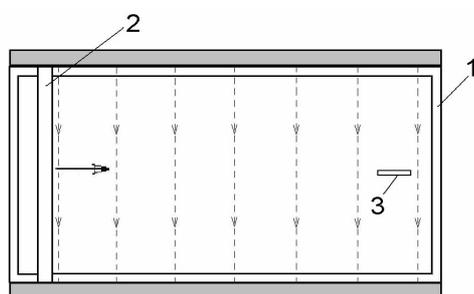


Рис. 14. Конфигурация магнитного поля в проекции на плоскость ЛБ ванны. 1 – борта ванны, 2 – барьер, 3 – пластина Вильгельми.

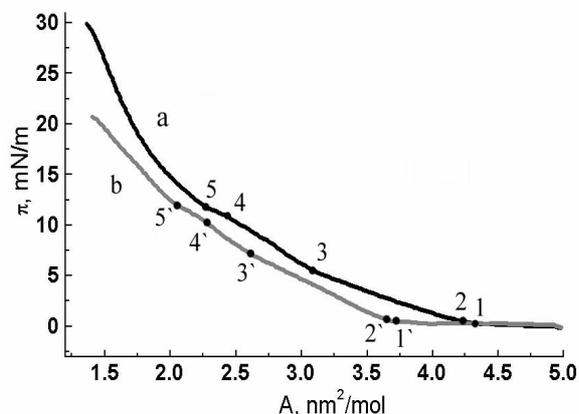


Рис. 15. π -A изотермы комплекса Тб, полученные при формировании монослоев без поля (а) и в присутствии магнитного поля 0,05 Тл (б).

стадии формирования монослоя, уменьшение протяженности участка 1-2, соответствующего газовой фазе монослоя, более быстрый рост давления после перехода в жидкорасширенную фазу (участок 2-3), сдвиг в сторону меньших площадей характерных перегибов или плато на изотермах в области конденсированного состояния (участок 3-4 на изотерме соответствует 1-ой конденсированной фазе, а 4-5 соответствует стадии образования бислоя). Здесь сказывается эффект упорядочивания молекул в поле - упаковка становится более плотной.

Эффект магнитного поля проявляется и в структуре ЛБ пленок. Так в пленках комплексов Ду и Tb, полученных при низком (6 мН/м) давлении, межслоевые периоды заметно увеличиваются и становятся равными периоду пленок, полученных при высоком (19 мН/м) давлении. В то же время электронографический эксперимент указывает на появление текстуры в плоскости пленки, рис. 16-б. Однако, двуосную пленку удается получить только при нанесении монослоев при относительно низком давлении (6 мН/м). Причина кроется в конформационной релаксации молекул. При высоком давлении молекулы комплекса в монослое сильно изогнуты и при отрыве от поверхности воды они распрямляются с разрушением заданной полем азимутальной ориентации. При низком давлении молекулы слабо изогнуты, и конформационная релаксация не столь катастрофична для азимутальной ориентации.

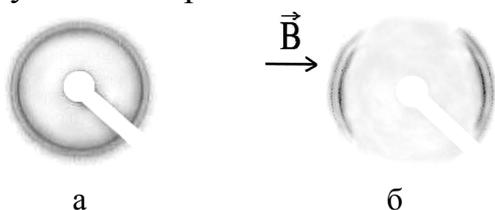


Рис. 16. Электронограммы ЛБ пленок комплекса Tb, полученных без участия магнитного поля (а) и в присутствии магнитного поля (б).

Двуосную текстуру в пленке можно получить и при использовании эффекта *гость-хозяин*. Ситуация, когда гостевые молекулы на стадии формирования плавающего монослоя в присутствии магнитного поля ориентировались молекулами комплекса, была реализована для получения сверхтонких пленок с планарной анизотропией в различных системах. Так на основе гетеромолекулярных плавающих слоев смеси *комплекс Er_{II} – тетразамещенный порфирин* с мольной концентрацией 1:2,4 соответственно были получены оптически анизотропные ЛБ пленки с достаточно высокой анизотропией (степень ориентации $S=0,84$). В этой системе молекулы комплекса ориентировали не индивидуальные молекулы порфирина, а их агрегаты, на что указывает появление плато в начальной области π -А изотермы, которая в остальном весьма похожа на изотерму комплекса Er_{II}.

Для создания ЛБ пленок с заданной анизотропией планарной проводимости использовалась тройная система *краун эфир - лауринат натрия – комплекс тербия* (мольное соотношение варьировалось от 1:2:1 до 100:200:1 соответственно). Совместимость всех молекул в общей структуре основывалась на том, что и смесь *краун-эфир – лауринат натрия* и комплекс тербия (исследованные ранее) образуют в ЛБ пленке наклонные квази-

двумерные слоевые структуры с не слишком отличающимися периодами. Отрицательная магнитная анизотропия молекул комплекса тербия приводит к тому, что молекулы в плавающем слое ориентируются перпендикулярно магнитному полю, заставляя таким же образом ориентироваться и анизометричные молекулы краун-эфира.

Ориентация проводящих каналов в этом случае должна обеспечивать максимальную электрическую проводимость в направлении параллельном силовым линиям магнитного поля. Чтобы ионпроводящие каналы в ЛБ пленке были ориентированы вдоль слоя, молекулы краун-эфира (их образующие) должны быть наклонены *на ребро*, что соответствует структурным моделям, установленным при исследовании пленок на основе краун-эфиров и смеси *краун-эфир — лауринат натрия*. В процессе переноса монослоя на твердую подложку азимутальная ориентация проводящих каналов сохраняется, что подтверждается не только электронографически, но и прямыми измерениями планарной проводимости ЛБ пленок в различных направлениях (рис. 17). Аналогичные результаты были получены и для ЛБ пленок на основе тройной системы *дизамещенный ДБ24краун8 – фуллерен C₆₀ – комплекс тербия*.

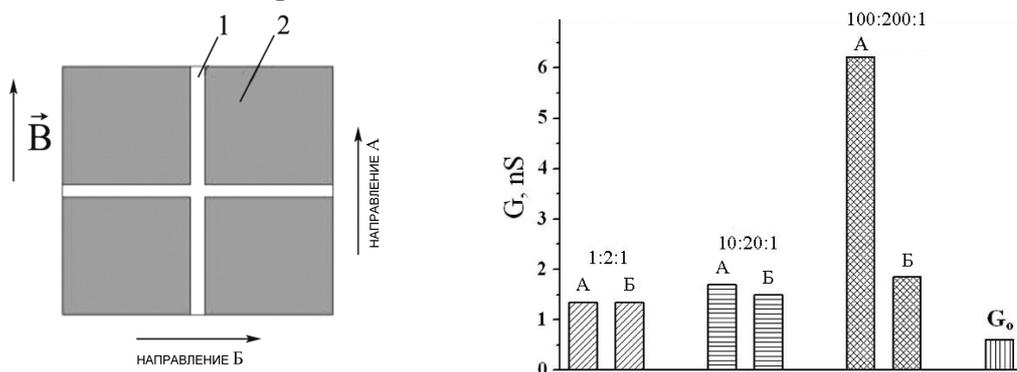


Рис. 17. Конфигурация электродов и электрическая проводимость (G) ЛБ пленки смеси *краун-эфир – лауринат натрия – комплекс тербия* с различными мольными соотношениями компонентов вдоль (направление А) и поперек (направление Б) магнитного поля. G₀ – проводимость чистой подложки.

Анизотропия планарной проводимости пленки увеличивается при снижении концентрации молекул комплекса тербия в смеси, рис. 17. Это происходит за счет уменьшения возмущающего воздействия этих молекул на структуру проводящих каналов. В то же время гигантские магнитные моменты молекул комплекса тербия даже в случае их относительно малой концентрации позволяют ориентировать доменную структуру, образуемую молекулами комплексов *краун-эфир – лауринат натрия* или *краун-эфир – C₆₀*.

Основные результаты и выводы

1. Показано, что в структурах с полярной симметрией, образованных мезогенными акрилатами, компенсация дипольных моментов может происходить не только на уровне отдельных молекул, но и при образовании димеров из полярных молекул. Присутствие хирального фрагмента

стерически препятствует компенсации дипольных моментов связей и в молекуле, и в молекулярной упаковке. Добавление С=О группы в хвостовую часть молекулы изменяет характер молекулярной упаковки, за счет диполь-дипольного взаимодействия структура становится более консервативной в отношении азимутальной расстройки (что объясняет образование полярной Сг-Н* фазы) и фазового расслоения (в ЖК смесях хиральных и ахиральных акрилатов). Увеличение длины ахирального компонента в смесях приводит к образованию нормальной смектики с перекрытием молекул в соседних слоях. Большая азимутальная расстройка, является существенным фактором, препятствующим образованию полярных слоев в этих фазах.

2. Установлено, что гомополимеры и сополимеры, полученные на основе хиральных и ахиральных акрилатов и их смесей, образуют смектические структуры с полярными бислоями. Распределение хиральных и ахиральных компонентов в слоях бислоя зависит от их концентрационных соотношений в сополимере. В случае различной длины хирального и ахирального компонентов в сополимере и их неодинакового соотношения в слоях бислоя, внутри однопольных смектических фаз наблюдаются характерные структурные изменения (случай своего рода микрофазового разделения). Шаг геликоидальной структуры увеличивается при переходе от одинакового к неодинаковому соотношению хирального и ахирального компонентов в слоях бислоя. При малой концентрации хирального компонента наблюдается шевронная структура (у CPL1-325). Способ ориентации сополимеров оказывает заметное влияние на их структуру. При ориентации постоянным электрическим полем до $1 \cdot 10^6$ В/м геликоидальная структура остается нераскрученной, степень ориентации слоевой структуры выше, по сравнению с ориентацией в магнитном поле. При магнитной ориентации оказывается более высокой степень ориентации боковых групп сополимера и их трансляционное упорядочение.

3. Показано, что при одинаковом соотношении хирального и ахирального компонентов в сополимере энергетическое различие между полярным и неполярным состоянием минимальное, что может облегчить поляризацию образца в электрическом поле (которое должно быть существенно больше, чем $1 \cdot 10^6$ В/м).

4. Показано, что причиной *рентгеноаморфной* структуры ЛБ пленки, формируемой из молекул гребнеобразного полимера, является ограниченная гибкость основной цепи, приводящая к образованию на поверхности воды *рыхлого и негладкого* плавающего слоя. Использование прокладочных монослоев, сформированных, например, на основе стеарата свинца, можно разграничить отдельные слои в ЛБ пленке и рентгенографически *увидеть* регулярную мультислоевую структуру.

5. Установлено, что паразамещенные бифенилы образуют более плотные и устойчивые в отношении коллапса монослои по сравнению с фенилбензоатами. Увеличение концентрации бифенильного компонента в

плавающих монослоях смесей также повышает их устойчивость. Структура хвостового фрагмента молекул наиболее сильно влияет на плотность и устойчивость монослоев: присутствие карбонильной группы в хвосте и увеличение его длины приводит к повышению плотности и устойчивости монослоев и бифенилов и фенилбензоатов.

6. Показано, что с использованием ЛБ технологии из мезогенных паразамещенных бифенилов и их смесей с фенилбензоатами можно формировать регулярные полярные пленки. При этом обнаруживается наличие определенной корреляции в структуре ЛБ пленок и структуре объемных фаз исследуемых соединений. Стабилизация квазидвумерной структуры ЛБ пленок путем УФ полимеризации возможна лишь при отсутствии экранирования C=C связей концевыми фрагментами молекул.

7. Установлено, что УФ полимеризация гомо- и гетеромолекулярных плавающих монослоев, как правило, сопровождается их усадкой и приводит к повышению устойчивости. Однако, в случае большого наклона молекул в монослое боковые группы образующегося после УФ облучения полимера ложатся на поверхность воды, и монослой начинает коллапсировать практически одновременно с началом движения сжимающего барьера.

8. Показано, что полимерные молекулы, образующиеся при УФ облучении монослоя на поверхности воды, при переносе на подложку, как правило, сохраняют изотактическую конформацию, но при отсутствии диполь-дипольного взаимодействия между хвостовыми фрагментами боковых групп полимера при переносе возможен конформационный переход *изотактик-синдиотактик* с образованием бислоевой полярной структуры.

10. Установлено, что паразамещенные дибензо-24-краун-8 и дибензо-18-краун-6 образуют кристаллические структуры с одинаковой симметрией и плотностью, общим элементом которых является упаковка молекул *внахлест*. Различия в структуре зависят не только от длины заместителей, но в большей степени от природы последних. В случае заместителей с енаминокетонными фрагментами структура оказывается прошитой водородными связями, что может быть использовано для стабилизации структуры ЛБ пленок.

11. Показано, что при формировании ленгмюровских монослоев на основе паразамещенных краун-эфиров вид π -А изотерм зависит от температуры, влияющей на способность молекул краун-эфиров удерживать молекулы растворителя в монослое. Горб (или плато), положение которого на изотерме зависит от степени ассоциации собственно молекул краун-эфиров, соответствует фазовому переходу из жидкорасширенного в конденсированное состояние, сопровождающемуся уходом удерживаемых молекул растворителя из монослоя, *наездом* друг на друга и переворотом на ребро лежащих на воде молекул краун-эфиров.

12. Установлено, что мультислоевая структура ЛБ пленок краун-эфиров, собранных из монослоев в конденсированном состоянии, в зависимости от природы заместителей либо трансформируется в структуру кристаллической фазы, либо остается квазидвумерной за счет фиксации водородными связями.

При сборке пленки из монослоев в жидкорасширенном состоянии, кристаллизации не происходит благодаря присутствию в пленке молекул растворителя. Показано, что при формировании монослоев краун-эфиров на субфазах солей жирных кислот, образование комплексов проявляется в возникновении дополнительного плато на π -А изотермах (фазового перехода), обусловленного переориентацией кислотных остатков в монослое.

13. По результатам исследования ЛБ пленок установлено, что при образовании комплекса в полости дибензо-24-краун-8 размещаются два иона калия или натрия, а кислотные остатки регулярным образом встроены в квазидвумерные слои. Показано, что в слоях ЛБ пленки короны краун-эфиров образуют каналы, не выходящие за пределы отдельного слоя, а ЛБ пленка в целом представляет собой регулярный пакет проводящих слоев, разделенных изолирующими слоями. Структура не обладает азимутальной анизотропией из-за произвольной ориентации доменов.

14. Впервые показана возможность формирования ленгмюровских монослоев краун-эфиров, содержащих цепочечные структуры фуллерена C_{60} .

15. Из проведенных структурных исследований установлено, что комплексы лантаноидов не кристаллизуются, а структура образуемых смектических фаз и температура фазовых переходов между ними зависит от способа ориентации объемных образцов. Обнаружен аномальный температурный ход структурных параметров комплекса Ду, ориентированного магнитным полем при *медленном* охлаждении из изотропной фазы, что позволяет интерпретировать его поведение в терминах 2-х фазной системы. При ориентации электрическим полем аномального поведения не наблюдается.

16. Показано, что процесс формирования плавающего слоя на основе комплексов лантаноидов сопровождается изменением молекулярной конформации и включает стадии образования монослоя и его превращения в бислой. ЛБ пленки, сформированные из монослоев комплексов, имеют стабильную квазидвумерную слоевую структуру, сходную со структурой смектических фаз.

17. Обнаружен ориентирующий эффект магнитного поля при формировании ленгмюровских монослоев на основе комплексов лантаноидов и их смесей. Впервые с использованием магнитного поля получены гомо- и гетеромолекулярные ЛБ пленки с достаточно совершенной двуосной текстурой. Впервые показана возможность получения мультислоевых пленок с азимутальной анизотропией проводимости в слое.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в журналах по списку ВАК и приравненные к ним

1. Konstantinov I.I., Amerik Y.B., Alexandrov A.I., Pashkova T.V. – Structure of polymers with phenyl benzoate side groups by X-ray evidence // *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 1984. Vol. 110. P. 121-133.

2. Коротков В.Б., Латышев В.Н., Годлевский В.А., Александров А.И., Волков В.Ф., Усольцева Н.В., - Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов // *ГК СССР по делам изобретений и открытий / Авторское свидетельство № 1149622*. Зарегистрировано 8 декабря 1984 г.
3. Александров А.И., Константинов И.И., Пашкова Т.В. – Структурная организация некоторых полимеров с фенилбензоатными боковыми группами // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 1985. Т. 28. Вып. 4. С. 121-124.
4. Коротков В.Б., Латышев В.Н., Александров А.И., Невская С.Е. – Оценка эффективности смазочно-охлаждающих технологических сред по степени аморфизации формирующихся на поверхностях контакта при резании вторичных структур // *Трение и износ*. 1986. Т. VII. № 2. С. 347-353.
5. Konstantinov I.I., Alexandrov A.I., Pashkova T.V. – Electron diffraction study on the structure of some comb-like polymers in glassy state // *Mol.Cryst.Liq.Cryst*. 1988. Vol. 157. P. 343-354.
6. Александров А.И., Пашкова Т.В., Константинов И.И. – О гетерофазной структуре некоторых застеклованных гребнеобразных полимеров // *Кристаллография*. 1988. Т. 33. Вып. 4. С. 966-968.
7. Александров А.И., Пашкова Т.В. – Определение структуры мезофаз некоторых гребнеобразных полимеров патерсоновским методом // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 1988. Т. 31. Вып. 8. С. 104-106.
8. Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Krucke B., Kostromin S.G. and Shibaev V.P. – X-ray study of comb-like polysiloxane at the different phase states // *J.Phys. II France*. 1991. Vol. 1. P. 939-948.
9. Alexandrov A.I., Vykov V.A., Pashkova T.V. – Structure of films formed from lyotropic liquid crystal phases of dyes. 1. Benzopurpurin-4B // *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 1992. Vol. 215. P. 169-177.
10. Александров А.И., Быков В.А., Пашкова Т.В. - Дифракционные исследования структуры пленок, сформированных из лиотропных жидкокристаллических фаз некоторых красителей. // *Изв. Акад. наук. Сер. Физическая*. 1995. Т. 59. Вып. 3. С. 37-44.
11. Александров А.И., Пашкова Т.В., Дронов В.М., Курносов А.В. - Структурные исследования мономер-полимерных превращений в объемных образцах и тонких пленках // *Изв. Акад. наук. Сер. физическая*. 1996. Т. 60. Вып. 4. С. 4-11.
12. Alexandrov A.I., Pashkova T.V. and Konstantinov I.I. - X-ray study of some liquid crystal homo- and copolymers // *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 1997. Vol. 303. P. 137-143.
13. Александров А.И., Дронов В.М., Пашкова Т.В., Сорокин А.В. – Структурные исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт пироактивных материалов // *Материалы IX Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*. Плес, 15-19 сентября, 1998. С. 15-20.

14. Alexandrov A.I., Andruzzi F., Konstantinov I.I., P.L. Magagnini, Paci M., Pashkova T.V., Tassi E. and Yablonsky S.V. - Effect of the composition on the structure and ferroelectric properties of side chain liquid crystalline copolyacrylates // *Ferroelectrics*. 1998. Vol. 212. P. 309-316.
15. Александров А.И., Дронов В.М., Пашкова Т.В. - УФ полимеризация и структурные исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе мезогенных бифенилов и фенилбензоатов // *Изв. Акад. наук. Сер. физическая*. 1998. Т. 62. Вып. 8. С. 1666-1673.
16. Александров А.И., Курносков А.В., Пашкова Т.В., Пелевин А.В. - Структурные исследования дибензо-18-краун-6: ЛБ-пленки и объемная фаза // *Изв. Акад. наук. Сер. физическая*. 1998. Т. 62. Вып. 8. С. 1674-1681
17. Olga Akopova, Anatoly Alexandrov, Tamara Pashkova, Lubov Kotovicz, Alexander Kurnosov and Adam Krowczynski - Synthesis and mesophase studies of crown-ether derivatives // *Proceedings of SPIE*. 1998. Vol. 3319. P. 63-66.
18. Ivan I. Konstantinov, Sergey V. Yablonsky, Lev M. Zemtsov, Eliana L. Tassi, Tamara V. Pashkova, Massimo Paci, Pierluigi Magagnini, Valentina L. Khodzaeva, Fulvio Andruzzi and Anatoly I. Alexandrov — A new chiral LC acrylate that exhibits pyroelectricity // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. Vol. 328. P. 139-150.
19. Anatoly Alexandrov, Vladimir Dronov, Alexander Kurnosov, Tamara Pashkova and Alexey Pelevin — Layered structure of some mesogenic monomers and polymers in thin films and bulk samples // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. Vol. 330. P. 75-86.
20. Konstantinov I.I., Yablonsky S.V., Magagnini P.L., Alexandrov A.I. New chiral LC acrylates: polar ordering in crystal and smectic phases. // *Ferroelectrics*. 2000. Vol. 244. P. 105-113.
21. Акопова О.Б., Зданович С.А., Акопов Д.М., Александров А.И., Пашкова Т.В. – Прогнозирование колончатых мезофаз, синтез и структура производных порфина. // *Журнал структурной химии*. 2001. Т. 42. № 1. С. 52-61.
22. Александров А.И., Краснов А.В., Пашкова Т.В. Эффект магнитного поля в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт мезогенных комплексов лантаноидов. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2004. Вып. 2. С. 45-50.
23. Александров А.И., Пашкова Т.В., Краснов А.В., Галяметдинов Ю.Г.. Рентгеновское исследование магнитноориентированного мезогенного комплекса эрбия с додецилсульфатами противоионами. / *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2004. Вып. 2. С. 39-44.
24. Alexandrov A.I., Krasnov A. V., Pashkova T.V. Magnetic field effect in floating layers and Langmuir-Blodgett films of mesogenic complexes of lanthanides. // *Synthetic Metals*. 2004. V. 147/1-3. P. 205-208.
25. Александров А. И., Курносков А. В., Пашкова Т. В., Акопова О. Б. Исследование структуры некоторых краун-эфиров в объемных образцах и

пленках Ленгмюра-Блоджетт. // *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2005. Т. 48. Вып. 5. С. 38-43.

26. Александров А.И., Краснов А.В., Пашкова Т.В. Ионпроводящие пленки Ленгмюра-Блоджетт с азимутальной анизотропией проводимости. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2005. Вып. 3-4. С. 86-92.

27. Александров А.И., Пашкова Т.В., Пятунин А.В. Формирование и структура пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе комплексов краун-эфиров. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2007. Вып. 4 (22). С. 91-98.

28. Александров А. И., Пашкова Т. В., Пятунин А.В., Аكوпова О. Б. Исследование структуры краун-эфиров с различными заместителями в объемных образцах и пленках Ленгмюра-Блоджетт. // *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 48-53.

29. Александров А.И., Пашкова Т.В., Пятунин В.А., Липунов И.В. Формирование и исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе системы краун-эфир – фуллерен. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2008. Вып. 4 (26). С. 73-80.

30. Александров А.И., Барахтенко Д.В., Пашкова Т.В., Пятунин А.В. Формирование и исследование структуры двуслойных фуллеренсодержащих пленок Ленгмюра-Блоджетт. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2009. Вып. 4 (30). С. 100-105.

31. Пятунин А.В., Александров А.И. Программа моделирования монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт – М.: ЦИТиС – 50200901127 – 2009.

32. Александров А.И., Барахтенко Д.В., Пашкова Т.В., Аكوпова О.Б. Структурные исследования хирального трифенилена в объемном и пленочном состоянии. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2010. Вып. 4 (34). С. 107-116.

33. Александров А.И., Пашкова Т.В., Барахтенко Д.В., Груздев М.С. Структурные исследования комплекса железа в объемных образцах, плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2011. Вып. 4 (38). С. 16-24.

Прочие публикации

34. Александров А.И. – Надмолекулярная структура некоторых жидкокристаллических фаз. II // *Жидкие кристаллы. Межвузовский сборник*. Иваново: ИвГУ. 1976. С. 29-36.

35. Александров А.И., Быков В.А., Новак В.Р., Пашкова Т.В. - Структурные исследования упорядоченных молекулярных систем на основе диэлектрических и проводящих монослоев. // *Элементная база микро- и нанoeлектроники: физика и технология. Межвузовский сборник*. Москва: МГИЭТ-ТУ. 1994. С. 24-37.

36. Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Bykov V.A., Myagkov I.V. and Novak V.R. - Structure investigations of multilayered molecular systems based on conducting monolayers // *Mol. Materials*. 1995. Vol. 5. P. 223-229.

37. Alexandrov A.I., Dronov V.M., Pashkova T.V. and Konstantinov I.I. - Formation and structure study of monomeric and polymeric LB films of some mesogenic molecules // *Mol. Materials*. 1996. Vol. 6. P. 113-122.
38. Alexandrov A.I., Akopova O.B., Pashkova T.V., Dronov V.M., Kurnosov A.V. – The synthesis of some mesogenic crown-esters and structure study of their in bulk state and LB films // *Third European conference on molecular electronics. Abstracts*. Leuven (Belgium), September 1-6, 1996. P. 116-119.
39. Alexandrov A.I., Andruzzi F., Konstantinov I.I., Khodzhaeva V.L., Magagnini P.L., Paci M., Pashkova T.V. and Tassi E. - Effect of a branched spacer on the structure and properties of a chiral mesogenic acrylate and corresponding polyacrylate // *Mol. Materials*. 1997. Vol. 9. P. 1-23.
40. Александров А.И., Дронов В.М., Курносов А.В., Пашкова Т.В., Пелевин А.В. – Структурные исследования ЛБ пленок на основе некоторых нематогенных и смектогенных молекул // *Материалы IX Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*. Плес, 15-19 сентября, 1998. С. 9-14.
41. Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Dronov V.M. and Galyametdinov Yu.G. // Structure Investigation of Mesogenic Complex of Dysprosium: Bulk Samples and Langmuir-Blodgett Films // *Mol. Materials*. 2001. Vol. 14. № 3. P. 263-274.
42. Александров А.И., Пашкова Т.В., Краснов А.В., Галяметдинов Ю.Г. Структурные исследования магнитноориентированных жидкокристаллических комплексов лантаноидов. // *Вестник Ивановского государственного университета. Серия “Биология. Химия. Физика. Математика”*. 2003. Вып. 3. С. 63–68.