

На правах рукописи

ЩЕРБИНА МАКСИМ АНАТОЛЬЕВИЧ

**СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ
САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ СИММЕТРИИ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Москва – 2022

Работа выполнена в
Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	20
Ориентационно разупорядоченные мезофазы	22
Самосборка секторообразных и конусообразных дендронов.....	27
Современные применения самосборки	39
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
Объекты исследования.....	47
Экспериментальные методы исследования	55
Рентгеноструктурный анализ	55
Рентгеновская рефлектометрия.....	58
Теплофизические методы	59
Методика Ленгмюра-Блоджетт.....	60
Метод полива вращающейся подложки.....	61
Спектральные исследования	62
Оптическая поляризационная микроскопия.....	62
Дифференциальная оптическая интенсивметрия.....	62
Молекулярное моделирование	63
Измерения макроскопической плотности.....	63
Распределение электронной плотности	64
Восстановление формы частиц в растворе	66
методом рентгеновского рассеяния.....	66
Общая теория	66
Периодические структуры.....	70
Дисперсные системы.....	70
Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев:	
рентгеновская рефлектометрия и дифракция.....	80
в скользящих углах отражения	80
Схема рентгеновского эксперимента в скользящих углах отражения	80
Общая теория рентгеновской рефлектометрии.....	81
Многослойные пленки. Метод Парратта	86

Шероховатые поверхности.....	88
Методы реконструкции электронной плотности вдоль директора пленки.	91
ГЛАВА 1. ДВУМЕРНЫЕ КОЛОНЧАТЫЕ ФАЗЫ – САМОСБОРКА ЖЕСТКИХ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ	96
1.1. Температурное поведение самоорганизующихся систем на основе полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями и их макрономеров	97
1.1.1. Анализ теплофизического поведения исследуемых полимеров	97
и их модельных соединений.....	97
1.1.2. Переход порядок - беспорядок в полиметакрилатах с массивными боковыми секторообразными заместителями и их низкомолекулярных аналогов	102
1.1.3. Температурное поведение неупорядоченной колончатой фазы	108
1.2 Двумерные и трехмерные мезофазы, образованные монодендронами на основе галловой кислоты с частично фторированными	115
алкильными окончаниями	115
1.2.1. Переход кристалл – неупорядоченная колончатая фаза	115
1.2.2. Промежуточная метастабильная фаза в F6H4-ABG-OH.....	117
1.2.3. Эпитаксиальные соотношения	120
1.2.5. Метастабильность гироидной фазы.....	136
1.3. Сравнительный анализ самосборки полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями различной молекулярной массы в твердом состоянии и в растворах.....	139
1.3.1. Самосборка соединения IV (H12-ABG-0EO-PMA) в твердом состоянии.....	140
1.3.2. Самосборка соединения IV(H12-ABG-0EO-PMA) в растворе	141
1.3.3. Влияние времени на надмолекулярные объекты, образованные полимером	146
H12-ABG-PMA в растворах.....	146
1.4. Заключение главы.....	149
ГЛАВА 2. ДВУМЕРНЫЕ КОЛОНЧАТЫЕ ФАЗЫ – САМОСБОРКА ЖЕСТКИХ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ.....	151
БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ	151

2.1. Структура супрамолекулярных агрегатов, образованных цезиевыми солями <i>три</i> (<i>n</i> -додецилокси) бензолсульфоновой кислоты	151
2.1.1. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатом цезия (соединение XII)	152
2.1.2. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатом цезия (соединение XVIII)	155
2.1.3. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(10-ундецил-1-окси) бензолсульфонатом цезия (соединение XVIII)	165
2.2. Влияние формы мезогенной группы на структуру и фазовое поведение щелочных солей.....	166
2,3,4- <i>три</i> (додецилокси) бензолсульфоновой кислоты.....	166
2.2.1. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатом лития (соединение IX).....	166
2.2.2. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатом натрия (соединение X)	171
2.2.3. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных.....	174
2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатом калия (соединение XI).....	174
2.2.4. Фазовая диаграмма 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатов	177
щелочных металлов.....	177
2.3. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4- <i>три</i> (додецилокси) бензолсульфонатами щелочных металлов и органических катионов	179
2.3.1. Сравнительный анализ самоорганизации 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоната лития и 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонамида	179
2.3.2. Сравнительный анализ самоорганизации 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатов цезия и тетраметиламмония	182
2.4. Влияние формы мезогенной группы на структуру и фазовое поведение щелочных солей.....	185
3,4,5- <i>три</i> (додецилокси) бензолсульфоновой кислоты.....	185

2.4.1. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатом лития (соединение XV)	186
2.4.2. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатом натрия (соединение XVI).....	187
2.4.3. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатом калия (соединение XVII)	189
2.4.4. Сравнительный анализ структуры и фазового поведения солей 2,3,4- и 3,4,5-три(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты.....	191
2.5. Влияние длины алифатических заместителей на структуру супрамолекулярных агрегатов и фазовое поведение солей.....	193
3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты	193
2.6. Ленгмюровские монослои на основе жестких секторообразных дендронов симметричной бензолсульфоновой кислоты.....	200
2.7. Самоорганизующиеся системы на основе бензолсульфоновой кислоты с неопределенными алифатическими заместителями, формирующие ионные каналы	205
2.8. Структура супрамолекулярных агрегатов и фазовое поведение жестких секторообразных дендронов на основе бензолсульфоновой кислоты с массивными ароматическими заместителями.....	215
2.9. Заключение главы.....	220
ГЛАВА 3. ДВУХУРОВНЕВАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНЧАТЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕЛИЦЕНА.....	223
3.1. Анализ супрамолекулярной структуры, сформированной геликоидальными молекулами [7]-гетерогелицена	223
3.2. Заключение главы и выводы	230
ГЛАВА 4. ПЛАВЛЕНИЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ В ПОЛИДИАЛКОКСИФОСФАЗЕНАХ.....	232
4.1. Общие данные об инверсном плавлении	232
4.2. Структурные и кинетические особенности прямого и инверсного плавления и кристаллизации в поли(диалкоксифосфазенах)	239
4.3. Заключение главы.....	257

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОРМУ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ	258
5.1. Моделирование формы монокристаллов полиэтиленоксида и определение кинетических параметров кристаллизации.....	258
5.2. Фронт роста симметричных поверхностей.....	265
5.3. Фронт роста асимметричных поверхностей.....	268
5.4. Расчет формы полимерных монокристаллов	275
5.5. Определение кинетических параметров кристаллизации с использованием рассчитанных форм монокристаллов	279
5.6. Моделирование формы монокристаллов полиэтиленоксида и определение кинетических параметров кристаллизации.....	282
5.7. Заключение главы и выводы	290
ГЛАВА 6. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОТИОФЕНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ	292
6.1. Общие проблемы органической электроники.....	292
6.2. Влияние молекулярной структуры α, α' -диалкилкватротиофенов на их упорядочение, фазовое поведение и полупроводниковые свойства.....	296
6.3. Структура и фазовое поведение карбосилановых дендримеров на основе α, α' -диалкилкватротиофена.....	309
6.4. Сравнительный анализ тонких пленок на основе α, α' -диалкилквинкветиофена, полученных различными методами изготовления	317
6.5. Структура пленок соединения XXXVII (D2-Und-4T-Hex), полученных с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт	322
6.6. Структура пленок Ленгмюра-Блоджетт, образованных.....	327
α, α' -диалкилкватротиофенами с частично фторированными алифатическими окончаниями (XXXIX, XLII).....	327
6.7. Заключение главы.....	333
ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ГЕМИЦИАНИНОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ	335
Заключение главы и выводы	352
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	353
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	358

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	360
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА	408
Рисунки.....	431
Схемы	452
Таблицы.....	453
Формулы.....	455

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Использование процессов самосборки и самоорганизации надмолекулярных наноструктур при создании так называемых умных материалов (*smart materials*), т.е. материалов, чувствительных к различным внешним воздействиям (изменению температуры и давления, электрического или магнитного поля), к химическому составу окружающей среды и т.д., является одним из важнейших направлений современного материаловедения. Главную роль в процессах самосборки играет молекулярное распознавание эндо- и экзорцепторов. Упорядочение и самосборка составляющих элементов приводят к спонтанному образованию функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий между ними, таких как ван-дер-ваальсовы и электростатические силы, водородные связи и т.п., а многообразие форм надмолекулярных объектов определяется прежде всего формой элементарной единицы. Существенное отличие таких сил от ковалентных связей заключается в их достаточно сильной зависимости от внешних условий. Таким образом, изменение температуры окружающей среды, ионной силы раствора и т.д. оказывает влияние не только на взаимодействие между различными агрегатами (“молекулами” супрамолекулярной химии), но и на размер и форму самих агрегатов.

Среди основных преимуществ самоорганизации можно выделить следующие:

- 1) самоорганизация – параллельный процесс. С уменьшением размеров системы становится все сложнее оперировать ее индивидуальными компонентами, а самоорганизация снизу-вверх открывает принципиально новые возможности создания систем, состоящих из элементов нанометрового масштаба. Кроме того, в общем случае, параллельные процессы характеризуются большими скоростями по сравнению с серийным производством;

- 2) самоорганизация на молекулярном уровне позволяет формировать структуры с нанометровой точностью;
- 3) самоорганизация дает возможность создавать трехмерные структуры, что особенно важно в сравнении с «плоскостной» литографией;
- 4) самоорганизующиеся системы и их агрегаты весьма чувствительны к небольшим изменениям внешних условий, что чрезвычайно важно при разработке разнообразных сенсоров, сложных систем контроля и управления технологическими процессами, при создании химических реакторов следующего поколения.

Направленное манипулирование межмолекулярными взаимодействиями делает возможной супрамолекулярную инженерию молекулярных ансамблей и полимеров, ведет к развитию супрамолекулярного материаловедения. Такие ансамбли зачастую имеют свойства “живых” полимеров, способных расти и укорачиваться, перестраивать мотивы, обмениваться компонентами, претерпевать отжиг, самозалечиваться и адаптироваться. Уже сегодня применение принципов супрамолекулярной инженерии позволяет предложить изящные приемы и элементы технологий манипулирования нанообъектами и наночастицами, внедрение которых должно привести к революционным изменениям практически во всех отраслях промышленности и в повседневной жизни человека, например, в квантовой электронике и фотонике, при создании нанопористых электродов в сверхмощных конденсаторах, аккумуляторах и солнечных элементах, наносенсоров, «умных» покрытий, изменяющих свои свойства в зависимости от внешних условий.

Секторообразные дендроны являются строительными блоками большого числа синтетических и природных самоорганизующихся систем. В последнее время новый класс секторообразных молекул показал себя перспективным в материаловедении, поскольку для таких материалов характерно богатое фазовое многообразие – образование термотропных смектических, колончатых,

биконтинуальных мезофаз, а также мезофаз типа пластического кристалла. Такие дендроны функционализируют различными химическими группами, например, ион-проводящими краун-эфирами, донорно-акцепторными комплексами, магнитными атомами, наночастицами, пептидами. Температурный фазовый переход из колончатых агрегатов в сферические может быть использован как термический переключатель, посредством чего ион- или электрон-проводящий провод распадается при определенной температуре на изолированные сферические фрагменты, тем самым размыкая цепь.

Важной особенностью самоорганизации супрамолекулярных ансамблей является участие в них направленных слабых нековалентных связей. Асимметрия в пространственной организации взаимодействий (направленные ковалентные, направленные нековалентные – водородные связи, пи-стекинг, диполь-дипольные и т.п., ненаправленные ионные) приводит к соответственной асимметрии формы образующихся супрамолекулярных агрегатов, что в свою очередь обуславливает образование ряда неклассических частично упорядоченных фаз, являющихся главным объектом исследования настоящей диссертации.

Степень разработанности темы. На момент постановки диссертационной работы (2011 г.) тематика низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии была разработана достаточно подробно. Были синтезированы основные классы жестких (стержнеобразных, стержнеобразных изогнутых, секторообразных, конусообразных, геликоидальных) дендронов, способных к образованию жидкокристаллических мезофаз различной симметрии. Кроме того, были исследованы структурные особенности ряда таких мезофаз и их фазовых переходов. Попытки практического использования полученных знаний и невозможность предсказания фазового поведения мезогенных материалов на стадии синтеза привели к пониманию

необходимости установления взаимосвязи между структурой мезогенной молекулы и фазовым поведением материала. Это обстоятельство счастливым образом сочеталось с одновременным бурным развитием синтеза амфифильных мезогенных материалов.

Таким образом, на момент начала диссертационной работы были созданы основные предпосылки для систематического анализа жидкокристаллических систем различной степени упорядочения, что определило новизну и актуальность настоящего исследования.

Цели и задачи. *Целью работы* является установление взаимосвязи между формой мезогенной молекулы и характером ее нековалентных взаимодействий с одной стороны, и фазовым поведением системы – с другой.

Для определения таких закономерностей исследованы структура и свойства модельных классов соединений, различающихся химическим строением мезогенных групп, изучено влияние различных факторов (структура полимерной цепи, фторофобный эффект, длина и количество алкильных окончаний) на процессы самосборки в веществе, проведен систематический анализ жидкокристаллических систем различной степени упорядочения – трехмерных (мицеллярные и биконтинуальные кубические мезофазы, полимерные монокристаллы), двумерных (ротационная мезофаза, двумерная упорядоченная и неупорядоченная колончатая мезофаза), одномерные (смектические монослои на различных границах раздела). В частности, были решены следующие *задачи*:

1. Систематический анализ структуры и фазового поведения модельных классов соединений с секторообразными молекулами, способными к образованию двумерных колончатых структур различной степени порядка: производных галловой кислоты, 2,3,4- и 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты,.

2. Исследование структуры и фазового поведения жестких геликоидальных хиральных групп на основе [7]-гетерогелицена – как оптических энантиомеров, так и их рацемических смесей.
3. Изучение неклассического фазового поведения в полидиалкоксифосфазенах – плавления ротационно разупорядоченной колончатой мезофазы, в которой дальний порядок положения длинных осей макромолекул полимера сочетается со свободой вращения таких макромолекул вокруг этих осей, как при нагревании, так и при охлаждении до температуры инверсного перехода.
4. Исследование особенностей формы (искривленные боковые грани, некристаллографические углы между различными плоскостями роста) полимерных монокристаллов для ряда полимеров (длинные алканы, полиэтиленоксид, поливинилиденфторид) – систем, характеризующихся одновременно высокой степенью порядка и наличием асимметрии взаимодействия элементов кристаллической решетки (ковалентные вдоль полимерной цепи, и ван-дер-ваальсовы – в поперечном направлении).
5. Определение влияния молекулярного строения, топологии и степени разветвления производных α, α' -диалкилолиготифена, способных к образованию смектических мезофаз различной степени упорядочения, на их фазовое поведение и структуру в блочном состоянии, а также на морфологию и электрические свойства полученных из них тонких пленок. Оптимизация молекулярной структуры производных α, α' -диалкилолиготифена, отработка методов получения качественных тонкопленочных материалов на их основе.
6. Анализ планарных систем, сформированных соединениями на основе гемицианиновых красителей на различных поверхностях раздела, исследование влияния химического состава субстрата на образование

супрамолекулярных агрегатов в полученных ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт.

Научная новизна работы. Построена самостоятельная теория кристаллизации высокомолекулярных соединений, обладающая высокой предсказательной точностью и значимостью определяемых количественных параметров. На основе системного методического подхода сформирован новый взгляд на самосборку и самоорганизацию частично упорядоченных систем различной симметрии. Разработаны новые программные продукты, предназначенные для расчета распределения электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, а также для определения формы полимерных монокристаллов, ограниченных несимметричными гранями роста.

Теоретическая значимость работы. Предложенная автором теория кристаллизации высокомолекулярных материалов позволяет, с одной стороны, предсказывать с высокой точностью форму полимерных монокристаллов, образующихся в тех или иных условиях, а с другой стороны, рассчитывать определяющие параметры кристаллизации несимметричных граней монокристаллов: скорость вторичного зародышеобразования, и скорости продольного роста граней в различных направлениях.

Результаты систематического анализа низкоразмерных самоорганизующихся систем различной природы и симметрии расширяют представления о их структуре и фазовом поведении.

Практическая значимость работы определяется потенциалом использования секторообразных соединений в качестве материала для создания ион-селективных мембран с управляемой шириной канала. Полученные в работе фазовые диаграммы – зависимости фазового поведения различных классов секторообразных дендронов от температуры и того или иного параметра химического строения (варьируемая длина алифатических окончаний,

величина фокального дендрона, и т.п.) позволяют осуществлять тонкую настройку эксплуатационных характеристик полученных мембран.

Проведенный анализ структуры монослоев на основе α, α' -диалкилолиготиофенов различной архитектуры помогает выработать рекомендации для создания высокоэффективных производительных тонкопленочных приборов современной фотоники и оптоэлектроники: органических полевых транзисторов, светоизлучающих диодов и фотовольтаических ячеек.

Собственное практическое значение имеют программные продукты, разработанные в процессе подготовки настоящей работы: расчет распределения электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, а также определение формы полимерных монокристаллов, ограниченных несимметричными гранями роста.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология работы заключается в систематическом анализе нескольких классов соединений, способных к образованию жидкокристаллических мезофаз, в определении изменений фазового поведения материала (форма, размер, внутренняя структура самоорганизующихся супрамолекулярных агрегатов) при инкрементной модификации химической структуры мезогенной молекулы (размер и тип присоединения фокальной группы, ее химическая природа, количество и длина алифатических окончаний, наличие в них ненасыщенных связей и других особенностей).

Для решения поставленных задач использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования, в том числе рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах, а также в скользящих углах отражения, рентгеновской рефлектометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа,

интерференционной оптической микроскопии, дифференциальной оптической интенсиметрии, молекулярного моделирования и др.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Инкрементные изменения химического строения секторообразных и конусообразных дендронов и связанные с ними изменения формы приводят к предсказуемому изменению фазового поведения материала и структуры сформированных супрамолекулярных агрегатов: размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.
2. Самоорганизация производных симметричной и несимметричной три(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты происходит при участии паров воды, играющих важную роль в стабилизации цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы.
3. Геликоидальные молекулы на основе [7]-гетерогелицена способны к двухуровневой самоорганизации – образованию дискотических супрамолекулярных агрегатов, которые в свою очередь формируют спиральные цилиндры колончатой мезофазы. При самосборке супрамолекулярных агрегатов наблюдается отбор оптических изомеров – каждая индивидуальная колонна формируется молекулами одной и той же хиральности.
4. Поведение колончатой мезофазы в полидиалкоксифосфазенах связано с взаимодействием двух факторов: межмолекулярным взаимодействием основных цепей полифосфазеновых макромолекул, образованных полярными фосфорно-азотными связями и/или полярными связями –P–O–S– в боковых группах, с одной стороны, и внутри- и межмолекулярным взаимодействием алкильных фрагментов боковых заместителей – с другой.

Обычное плавление колончатой мезофазы при высоких температурах связано с разрывом межмолекулярных взаимодействий алифатических фрагментов, сопровождающимся соответствующим изменением их степеней свободы (энтропии). Возвратное плавление, в свою очередь, связано с изменением экранирующего эффекта боковых заместителей.

5. Обнаруженные для ряда полимеров (длинные алканы, полиэтиленоксид, поливинилиденфторид) особенности формы полимерных монокристаллов (искривленные боковые грани, некристаллографические углы между различными плоскостями роста) обусловлены различием скорости распространения растущего слоя в двух направлениях. Модификация системы уравнений Мансфилда и ее решение позволяют определить форму фронта роста асимметричных кристаллографических поверхностей. Она определяется двумя безразмерными параметрами: отношением скоростей распространения ступеней вправо и влево, а также отношением скорости вторичного зародышеобразования к средней скорости распространения ступени вдоль плоскости роста.
6. Ряд производных α, α' -диалкилолиготиофена характеризуется формированием слоевых смектических структур, в которых области, насыщенные алифатическими окончаниями и отличающиеся низкой степенью порядка, чередуются с кристаллитами, составленными из олиготиофеновых фрагментов, характеризующихся кристаллической упаковкой типа «елочка». Их кристалличность напрямую коррелирует с полупроводниковыми и фотофизическими свойствами материала.

Личный вклад соискателя является основным на всех этапах работы от постановки проблемы, формулировки конкретных задач и выбора путей их решения до непосредственного выполнения основной части экспериментальных работ и осуществления научного руководства проводимыми исследованиями, анализа и обобщения получаемых результатов.

Степень достоверности полученных результатов и выводов обеспечивается использованием в работе комплекса современных методов исследования, воспроизводимостью и согласованностью данных, регистрируемых с помощью независимых методов, применением при обработке и интерпретации результатов измерений стандартных и принятых в мировой научной практике методик и теоретических положений.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 45 международных, всероссийских и национальных конференциях, конгрессах и симпозиумах, в том числе в виде приглашенных докладов на VII Всероссийской (с международным участием) Бакеевской школе-конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская обл., 2018 г.), XXIII и XIX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2016 и 2013 гг.), IV Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». (г. Туапсе, 2015 г.), XXIV Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 2012 г.), Международной молодежной научной школе «Структура и динамика молекулярных систем». (г. Москва, 2012 г.), V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (г. Москва, 2010 г.), Заседании международной группы «*Self-Organised NanoStructures in Liquid Crystals*» (г. Четраро, Италия, 2008 г.), IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах в XXI веке» (г. Москва, 2007 г.).

Публикации: Соискатель имеет 210 публикаций, в том числе по теме диссертации 134 работы, из них 47 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в российских и международных базах данных (РИНЦ, Web of Science, Scopus) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Объём и структура работы: Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов в семи главах, заключения и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 456 ссылок и списка иллюстративных материалов. Диссертация изложена на 456 страницах машинописного текста, содержит 140 рисунков, 9 схем и 14 таблиц.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В первую очередь, необходимо определить понятия, используемые почти как синонимы в научном сообществе, что приводит иногда к существенному взаимному непониманию. Под самосборкой мы подразумеваем формирование супрамолекулярных агрегатов под действием слабых нековалентных взаимодействий. В качестве примеров можно привести соединения включения [12-20], ленгмюровские монослои [21-24], лиотропные жидкокристаллические агрегаты [25-27], включая коллоидные системы [28-30] и т.п. В свою очередь, самоорганизация – процесс формирования протяженных макроскопических фаз (часто пониженной симметрии – нематических, смектических, колончатых фаз различной симметрии, пластических кристаллов и т.п.) на основе таких агрегатов или молекул специальной формы или функции. Существует ряд подходов в изучении феномена самоорганизации сложных систем: синергетическая модель параметров порядка и принципа подчинения Г. Хакена [31], термодинамические модели неравновесных процессов (теория диссипативных структур) И. Пригожина [32], модели самоорганизованной критичности (самоорганизация «на краю хаоса») П. Бака [33] и сложных адаптивных систем М. Гелл-Манна, модели формирования и эволюции нестационарных структур в режимах с обострением А.А. Самарского и С.П. Курдюмова [34-36] и др.

Важно отметить, что в природе могут быть реализованы как самосборка без самоорганизации (соединения включения), так и самоорганизация без самосборки. Так, например, в ди- и три-блок-сополимерах, в которых полимерные молекулы состоят из двух или, соответственно, трех взаимно несовместимых фрагментов, сегрегация различных блоков приводит к минимизации площади межфазной границы с образованием поверхности раздела постоянной кривизны $\langle H \rangle$, которая является функцией состава блок сополимера (для диблоксополимера достаточно ввести объемную фракцию f

одного из компонентов). Для симметричных диблоксополимеров ($f = 1/2$) характерно наличие в образце ламеллярной фазы [37,38]. При небольшой асимметрии состава наблюдается гироидная кубическая биконтинуальная фаза, которая будет подробно описана ниже. При еще большей асимметрии меньшая компонента образует колонны, упакованные в двумерную гексагональную решетку, а затем сферы, организованные в объемноцентрированную кубическую фазу. Наконец, при $f \rightarrow 0$ или $f \rightarrow 1$ происходит разупорядочение в материале. Такое фазовое поведение получило теоретическое обоснование в предельных случаях, слабой ($\chi N \sim 10$) [39] и сильной ($\chi N \gg 10$) [40] сегрегации ($\chi \sim 1/T$ – параметр Флори взаимодействия между блоками сополимера, N – общая степень полимеризации) на основе теории самосогласованного среднего поля. Общая теория, объединяющая два предельных режима, дана в работе [37]. Фазовое поведение материала управляется конкуренцией двух факторов – энергетический определяет значение средней кривизны поверхности раздела, минимизирующей поверхностную энергию раздела гомополимеров, а энтропийный – однородное заполнение пространства полимерным материалом [38-40] и приводит к отклонению кривизны межфазной границы от среднего значения δ . Учет только первого из них дает последовательность классических фазовых состояний ламеллярная фаза \rightarrow двумерно упорядоченная колончатая \rightarrow трехмерно упорядоченная кубическая \rightarrow изотропное состояние, для которых $\delta \approx 0$. Учет же второго объясняет наблюдение “сложных” фаз – гироидной и метастабильной гексагонально перфорированной ламеллярной в режиме слабой сегрегации. Сходный математически механизм формирования жидкокристаллических агрегатов и протяженных систем реализуется и в лиотропных коллоидных системах [37].

Другим примером самоорганизации без самосборки являются ориентационно разупорядоченные мезофазы [44], в которых существует

кристаллическая решетка того или иного типа – кубическая в пластических кристаллах, двумерная гексагональная или прямоугольная в ротационно-кристаллической мезофазе, однако агрегаты в ее узлах испытывают сравнительно свободное вращение друг относительно друга.

Ориентационно разупорядоченные мезофазы

В общем случае, частично упорядоченные мезофазы представляют собой состояния вещества, в которых:

- а) дальний порядок нарушен в одном или двух измерениях, и в то же время сохраняется в других измерениях;
- б) существует кристаллическая решетка того или иного типа, однако агрегаты в ее узлах испытывают сравнительно свободное вращение друг относительно друга;
- в) присутствует комбинация факторов а) и б).

В качестве яркого примера, иллюстрирующего пункт б), рассмотрим пластические кристаллы – мезофазы с наибольшей степенью порядка, в которых молекулы или их группировки, разупорядоченные относительно одной или нескольких осей, сохраняют свое положение в узлах кристаллической решетки, обычно кубической грани- или объемноцентрированной. Такой тип фазового состояния характерен для соединений с практически сферической формой молекулы (неопентан $C(CH_3)_4$, фуллерен C_{60} , адамантан, ряд тетразамещенных галогенидов метанов и т.д.). Проведенные исследования фазового поведения различных тетразамещенных галогенированных и/или метилированных метанов [45] показали, что сравнительно небольшое отклонение от сферической формы молекулы приводит к потере веществом способности организовывать фазу пластического кристалла. характерные для соединений с формой молекулы, близкой к сферической. Так, $CClBr_3$, CCl_2Br_2 , $CClBr_3$, в которых отношение длин межатомных связей галоген-углерод равно $h = 1.09$, формируют пластические кристаллы, а CF_2Cl_2 и $CFCl_3$ ($h = 1.29$), и, тем

более, CF_2Br_2 и CF_3Br ($h = 1.40$) уже не формируют. Первые упоминания о пластических кристаллах можно найти в работах [46-49], подробные обзоры исследований – в [50-52].

Отметим, что диаметр сферы, получаемой вращением молекулы, для соединений, образующих пластические кристаллы, обычно на 15-20% меньше расстояния между соседними атомами в кубической ячейке [52,53]. Молекулы вещества не имеют достаточно пространства для свободного вращения, и их переориентация требует коррелированного движения части соседних молекул, однако энергетический барьер перехода достаточно мал, поэтому молекулы статистически разупорядочены относительно одной или нескольких осей.

Свое название фаза получила благодаря своим механическим свойствам. Пластическое течение таких кристаллов аналогично высокотемпературной ползучести меди и золота при небольших напряжениях, его механизм разработан в [54]. Пластические кристаллы оптически прозрачны, их диэлектрические свойства очень похожи на диэлектрические свойства жидкостей [55]. Так, для соединений с полярными молекулами при переходе кристалл – пластический кристалл наблюдается характерный для плавления скачок диэлектрической проницаемости. Сравнение диэлектрических проницаемостей и потерь для ряда производных метана показало, что вращательное движение в мезофазе еще менее заторможено, чем в жидкости. О свободе ротационного движения в пластических кристаллах говорит также тот факт, что для многих таких соединений давление в тройной точке выше атмосферного (гексахлорэтан, перфторциклогексан, гексафторид серы) – мезофаза производит сравнительно сильное давление насыщенных паров, переходя в газообразное состояние, минуя жидкое. Все вышесказанное свидетельствует о низкой энтропии плавления пластических кристаллов, которая редко превышает 5 энтр.ед., а в некоторых случаях не превышает

2 энтр.ед. (0.8 для циклопентана, 1.4 для циклогексанола $1.8 \div 1.87$ в ряде SiH_4 , GeH_4 , CF_4) [50].

Часто пластические кристаллы разных соединений хорошо смешиваются, образуя практически идеальные растворы [56] (метан и криптон, 2,2-диметилбутан и циклопентан, 2,2- и 2,3-диметилбутан, тетрахлорид углерода третичный бутил хлорид, и т.д.).

С рентгенографической точки зрения, пластические кристаллы характеризуются наличием лишь небольшого количества рефлексов при существенном фоновом рассеянии – высокотемпературная форма циклобутана дает только рефлексы 110 и 200 на рентгенограмме вращения [57], что позволило определить объемноцентрированную кубическую упаковку вещества. Тетрахлорид углерода при температурах чуть ниже температуры изотропизации, слабо рассеивая рентгеновское излучение, дает не более 5 рефлексов при очень больших экспозициях [58], два сильных (111 и 200) и два слабых (220 и 222) рефлекса обнаружены на рентгенограмме качания неогексана [59], семь – для неопентана [60] и девять – для адамантана [61,62]. Этот факт связан с экспоненциальным убыванием интенсивности рефлекса при увеличении амплитуды молекулярных вращений:

$$I = I_R \cdot \exp\left(-\frac{8\pi^2 \overline{u^2} (\sin \theta)^2}{\lambda^2}\right) \quad (1)$$

где $\overline{u^2}$ – средняя амплитуда колебаний в направлении, перпендикулярном плоскости отражения. Так как в показатель экспоненты входит $\sin 2\theta$, ротационная разупорядоченность молекул сильнее всего сказывается на рефлексах более высокого порядка. Кроме того, наличие сильного диффузного фонового рассеяния экранирует ряд дальних слабых рефлексов.

Кроме того, как впервые было показано в работе [63], во многих пластических кристаллах симметрия одиночной молекулы несовместима с симметрией кристаллической решетки. Так, в мезофазном состоянии молекулы комплексного соединения $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ лиганды NH_3 лежат на оси вращения

четвертого порядка – свободное вращение молекул повышает ее симметрию до бесконечности.

Отметим, что сферические мицеллы, участвующие в образовании пластического кристалла, могут быть организованы не только одной молекулой, но и их супрамолекулярным ансамблем. Так, например, анализ картины рентгеновского рассеяния [8] на дендримерах, построенных из конических монодендронов на основе галловой кислоты, показал, что несколько молекул (12, 6 или 2 для дендронов второго, третьего и четвертого поколений соответственно) формируют сферические мицеллы, которые, в свою очередь, образуют пластические кристаллы кубической симметрии $Pm\bar{3}n$ или $Im\bar{3}m$. Мицеллы составлены из поли(бензилокси)- групп, находящихся в практически однородной матрице алкильных окончаний. Для секторообразных дендронов второго и третьего поколений был обнаружен обратимый термотропный переход между кубической ($Pm\bar{3}n$) и двумерной гексагональной фазой [64], которая будет подробно описана ниже.

Другим примером ориентационно разупорядоченных мезофаз являются *кондис*-кристаллы. Первые примеры “неупорядоченной гексагональной формы” в полимерах были обнаружены в начале 1960-х годов для политетрафторэтилена (ПТФЭ) выше 30°C [65,66] и 1,4-*t*-полибутадиена ($T > 83^\circ\text{C}$) [67-69]. С этого времени подобная мезофаза обнаружена для целого ряда полимеров [70]. Достаточно полный их обзор представлен в работе [71], а для полисилоксанов и полифосфазенов – в [72]. Основной чертой колончатой мезофазы в полимерах является отсутствие дальнего порядка в направлении оси цепи, и, соответственно, двумерная гексагональная упаковка макромолекул. Можно выделить четыре типа полимерных молекул, для которых характерно колончатой мезофазы.

1. Гибкие линейные макромолекулы – ПТФЭ и ряд галогенированных полиэтиленов, 1,4-*t*-полибутадиен, 1,4-*цис*-поли(2-метилбутадиен),

полиэтилен (высокобарическая гексагональная фаза), поли-*n*-ксилилен, и т.д. Нарушение порядка вдоль оси цепи вызвано в данном случае либо атактичностью полимера (статистические сополимеры), либо, в случае регулярной молекулярной цепи, образованием конформационных дефектов, которые занимают небольшой объем и оставляют направление макромолекулы неизменным. Таким образом, сильное увеличение энтропии сопровождается малым изменением свободной энергии мезофазы [73-75]. Гексагональная колончатая мезофаза в гибкоцепных полимерах представляет большой практический интерес, так как предполагает высокую подвижность полимерных цепей, как показано для ПТФЭ [76], полиэтилена [77] и полифосфазена [78]. В то же время сравнительно низкое по сравнению с изотропным расплавом содержание молекулярных узлов и зацеплений существенно облегчает переработку материала, что становится особенно заметным для полимеров большой молекулярной массы [79-81].

2. Гибкоцепные полимеры с длинными боковыми заместителями – полисилоксаны, полисиланы и полигерманы с привитыми алкильными цепями, полифосфазены или поливинилтриметилсилан – с алкильными или арильными. В этом случае боковые заместители находятся на периферии цилиндров. При температурах, близких к комнатной, они “плавятся”, образуя вокруг колончатой структуры непрерывную пластичную матрицу, обеспечивающую подвижность молекулярных цепей в направлении их осей. Таким образом, даже если макромолекулы обладают высокой регулярностью, корреляция между соседними цилиндрами отсутствует.
3. Жесткие макромолекулы с гибкими боковыми заместителями – *n*-алкилзамещенные поли(*L*-глутамат) и целлюлоза. Механизм образования мезофазы похож на описанный во втором случае.

4. Макромолекулы с дископодобными или секторообразными мезогенными группами, включенными в основную цепь [82] или привитыми как боковые заместители [83,84]. Последний случай будет предметом анализа настоящей диссертации.

Отметим, что неполимерные молекулы, имеющие форму диска, также могут упорядочиваться в колончатые (дискотические) фазы, в которых отдельный цилиндр представляет собой стопку дисков, наложенных один на другой. Использование соединений с молекулами, имеющими форму диска, для получения мезофазного состояния впервые предложено Чандрасекаром [85] в 1977г. Типичный класс соединений, образующих дискотические колончатые мезофазы – мезогены с ароматическим или полиароматическим центром (гекса-*n*-алканоилоксибензол, гекса-*n*-алкокситрифенилен, гекса-*n*-алканоилокситрифенилен, гекса-*n*-алканоилокситруксен, тетраарилпирилиденпиран и т.д.) [86,87]. Так, например, молекулы гекса-гексилтиотрифенилена образуют при последовательном повышении температуры кристаллическую, колончатую упорядоченную D_{ho} и неупорядоченную D_{hd} фазы [88-90]. Переход $D_{ho} \rightarrow D_{hd}$ заключается в нарушении упорядоченного расположения мезогенных групп внутри отдельных колонн. Особенностью данного соединения является значительный отрицательный коэффициент температурного расширения в неупорядоченной колончатой фазе, вероятно, благодаря увеличению жесткости и, соответственно, длины алкильных окончаний при понижении температуры.

Самосборка секторообразных и конусообразных дендронов

В настоящей главе мы рассмотрим самосборку и последующую самоорганизацию секторообразных дендронов различной природы. Как будет показано нами ниже, такие соединения характеризуются чрезвычайным разнообразием структуры супрамолекулярных агрегатов и фазового поведения, однако основной их общей чертой можно считать образование колончатых

агрегатов, которые, в свою очередь, формируют двумерные колончатые мезофазы того или иного типа. В дальнейшем мы будем выделять два различных типа колончатых мезофаз – упорядоченные и неупорядоченные, в зависимости от наличия порядка внутри отдельных колонн. На картинах рентгеновского рассеяния упорядоченных колончатых мезофаз наблюдаются обычно как узкие малоугловые рефлексy, характеризующие двумерную кристаллическую решетку, в которую организуются цилиндрические супрамолекулярные агрегаты, так и широкие максимумы в больших углах, определяемые структурой отдельных агрегатов. Отметим, что двумерную упорядоченную колончатую мезофазу нельзя назвать кристаллической, поскольку корреляции порядка между отдельными ее колоннами не наблюдается. При переходе в неупорядоченную колончатую мезофазу нарушение порядка внутри цилиндров приводит к исчезновению максимумов рассеяния в больших углах, в то время как малоугловые рефлексy становятся сравнительно уже за счет увеличения размера жидкокристаллических доменов [91,92].

В зависимости от движущих сил самосборки супрамолекулярных агрегатов, можно выделить несколько различных типов дендронов. Ионные жидкокристаллические (ИЖК) дендроны состоят из катион-анионной пары, в которой как катион, так и анион могут иметь как органическую, так и неорганическую природу, однако один или оба иона включают в свою структуру жесткий секторообразный фрагмент и одно или несколько алифатических окончаний, длина которых обычно составляет от шести до восемнадцати атомов углерода. Алифатические окончания, в свою очередь, могут быть разветвленными и неразветвленными, насыщенными или содержащими двойные или тройные связи.

Так, например, значительное внимание исследователей в последнее десятилетие было уделено ИЖК на основе имидазолия [93-105] и гуанидиния

[106,107]. Это связано с тем, что ИЖК на основе конгруэнтных ионных пар, состоящих из мезогенных катионов и анионов одинаковой формы, представляют собой привлекательный инструмент для тонкой настройки физико-термических свойств образующихся мезофаз. Проведенный методами дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической поляризационной микроскопии и рентгеновского рассеяния сравнительный анализ структуры и свойств двух серий гуанидиния и имидазолия показал [108], что если катион или анион содержит в своем составе только одно алифатическое (алкокси) окончание, а катион-анионная пара имеет не больше трех таких окончаний, то такие пары формируют смектическую мезофазу типа *A*. Если же общее количество алифатических окончаний составляет четыре или пять, то, независимо от природы секторообразного фрагмента, формируется колончатая мезофаза. Однако, при дальнейшем увеличении длины алифатических окончаний, их стерическое отталкивание начинает играть важную роль в образовании супрамолекулярного агрегата. Сульфонаты гуанидиния с симметричными анионами формировали гексагональную колончатую мезофазу, а с несимметричными анионами не формировали мезофазы вовсе. Напротив, для сульфонатов имидазолия наблюдали образование кубических мезофаз для пар симметричный катион / симметричный анион и симметричный катион / несимметричный анион. Если же иона несимметричные, сульфонаты имидазолия формируют гексагональную колончатую мезофазу. Детальное исследование структуры обнаруженных колончатых мезофаз показало, что отдельные колонны в них состоят из супрамолекулярных дисков. Их структурной константой является количество алифатических окончаний – двенадцать. Как показано на рис. 1а, в зависимости от количества алифатических окончаний в отдельном дендроне, одиночный диск может содержать от шести до четырех ионов. Кроме того, на рис. 1б представлены предложенные схемы агрегации ионов различной симметрии.

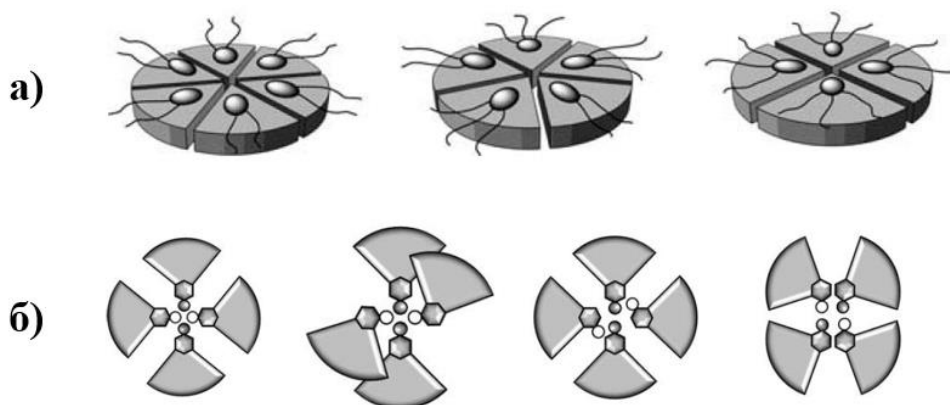


Рисунок 1. а) – модель структуры дисков состоящих из шести, пяти и четырех ионов; б) схемы агрегации ионов различной симметрии: 1 – двух симметричных катионов с двумя симметричными, 2 и 3 – двух симметричных катионов с несимметричными анионами, 4 – двух несимметричных катионов с двумя несимметричными анионами.

В настоящей работе нами будет детально изучена структура колончатых мезофаз в ИЖК на основе симметричных и несимметричных солей *три*(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты.

К сожалению, формат настоящей главы не дает возможности детально рассмотреть всё разнообразие самоорганизующихся ИЖК, поэтому перед тем, как перейти от таких соединений к дендронам, самоорганизующихся под действием ван-дер-ваальсовых сил (ЖКВДВ), упомянем еще несколько ИЖК на основе пиридиния, пиримидиния и квинолиния [109], изоквинолиния [110], 1,10-фенантролиния [111], производных 4-гидроксипиридина [112], аминокислот [93], нано-бифазных систем на основе гидрофобных солей фосфония и гидрофильных солей аммония [113,114] и др. [115-119].

При самосборке ИЖК основную роль во взаимном упорядочении дендронов играют сравнительно сильные кулоновские взаимодействия в ионных парах, а также ионных пар между собой, поэтому самосборка таких дендронов обычно приводит к образованию плоских дисков, которые в дальнейшем формируют цилиндры колончатой фазы, стабилизированные часто π -взаимодействием ароматических фрагментов дендронов. Самосборка ЖКВДВ лишена такого ограничения, при этом угол развертки дендрона лишь

изредка является делителем 360° , поэтому такие дендроны чаще всего формируют супрамолекулярные агрегаты со спиральной симметрией.

На сегодняшний день уже стали классическими ЖКВДВ на основе производных галловой кислоты с длинными алифатическими окончаниями [120-122] (схема 1). С начала 1990-х годов были проведены систематические исследования представленного класса соединений [123-129].

Оказалось, что некоторые представители этого класса соединений проявляли способность к самосборке в надмолекулярные цилиндры, которые в свою очередь в блочном состоянии были организованы либо в двухмерную упорядоченную ϕ_{oh} , либо в неупорядоченную колончатую ЖК – фазу ϕ_h . По мере повышения температуры в синтезированных соединениях наблюдали два “фазовых” перехода: разупорядочение в колоннах и их последующее плавление. Кроме того, было установлено, что температура перехода порядок – беспорядок, температура изотропизации и в целом способность изученных макрономеров и полимеров с массивными секторообразными боковыми группами образовывать колончатую фазу является деликатной функцией химического строения мономера, а именно длины и химической структуры спейсера, мезогенной группы и алкильного окончания.

Как было отмечено выше, сферические мицеллы, участвующие в образовании пластического кристалла, могут быть организованы не только одной молекулой, но и их супрамолекулярным ансамблем. Так, например, для соединений с усеченно-коническими молекулами характерны различные мицеллярные жидкокристаллические фазы: кубическая фаза $Pm\bar{3}n$ (восемь сферических мицелл на ячейку, в металлургии известна как A15); тетрагональная $P4_2/mnt$ фаза (так называемая σ -фаза, тридцать мицелл на ячейку); объемноцентрированная кубическая $Im\bar{3}m$, (две мицеллы на ячейку), аперриодичные додекагональные жидкие квазикристаллы [6,130-132]. $Pm\bar{3}n$ фаза является самой распространенной кубической мезофазой и встречается в

84% всех мицеллярных фаз причем 55% всех ЖК фаз наблюдаются в таких соединениях, включая колончатые и смектические мезофазы. В то же время объемноцентрированная решетка симметрии $Im\bar{3}m$ встречается лишь в двух процентах случаев. Ниже мы попытаемся объяснить частоту формирования различных жидкокристаллических фаз в тех или иных системах.

Фазы $Pm\bar{3}n$, $P4_2/mnm$ и $Fd\bar{3}m$ относятся к так называемым фазам Франка-Каспера, то есть они обладают плотной тетрагональной упаковкой [133]. Существует 24 известные фазы Франка-Каспера в расплавах переходных металлов. Рассмотрим в качестве общего примера известную задачу об упаковке твердых сфер в обычной решетке с минимальным свободным объемом. Ее решением являются две плотные упаковки – гранецентрированная кубическая и гексагональная плотноупакованная. Промежутки в них имеют тетрагональную и октаэдрическую форму. В такой упаковке центр октаэдра значительно дальше расположен от окружающих сфер чем, центр тетраэдра. Каждый атом гранецентрированной кубической и гексагональной плотной упаковки имеет координационное число 12, а координационный полиэдр имеет 6 квадратных граней, 8 треугольных, и 24 вершины. Если попытаться придумать исключительно тетраэдрическую упаковку, окажется, что можно расположить 5.1 тетраэдр около одной вершины. В итоге, чтобы уложить целое число тетраэдров, необходимо их вытянуть. Если рассматривать упаковку икосаэдров, центральный атом также имеет координационное число 12, но полиэдр будет иметь лишь треугольные грани и 30 вершин. Это свидетельствует о том, что при такой организации атомы упакованы плотнее, чем в гранецентрированной кубической или гексагональной плотноупакованной фазах, имея 30, а не 24 плотных контакта. Из-за искажения тетраэдров расстояние от центрального атома до атомов оболочки на 10% меньше, чем между атомами оболочки.

Авторами работы [133] показано, что икосаэдрическая упаковка хорошо подходит для мягких сфер, поскольку десятипроцентным сжатием можно пренебречь. Однако эта упаковка наиболее хорошо подходит для 13 сфер, поскольку икосаэдрами нельзя заполнить все пространство. Икосаэдр имеет точечную симметрию $\overline{53}(2/m)$ и его можно сравнить с пентагональной антипризмой с центрами пентагонов вытянутыми наружу, что приводит к формированию вершин 11 и 12. Таким образом если располагать икосаэдры друг с другом, возникнет та же проблема заполнения пространства, что и с пятигранниками в плоскости. Тем не менее оказывается, что все кроме двух фаз Франка-Каспера, которые встречаются в расплавах являются слоевыми, в которых чередуются плотно упакованные и разреженные слои атомов. Несмотря на то, что все фазы Франка-Каспера содержат искаженные икосаэдры, они также могут содержать и другие полиэдры с координационными числами 14, 15 и 16 [133]. В кристаллографии принято заменять координационный полиэдр его топологическими двойкой, а именно уложенные в мозаику полиэдры Вороного и Вигнера-Зейца [134]. Так, например, ячейка Вороного для координационного икосаэдра представляется пентагональным додекаэдром. Полиэдры Вороного, соответствующие координационным числам 14, 15 и 16 содержат соответственно 2, 3 и 4 гексагональные стороны в добавок к 12 пентагонам. Ячейка $Pm\bar{3}n$ фазы содержит два 12-эдра Вороного и шесть 14-эдров [135]. Ячейка $P4_2/mnm$ фазы дендрона на основе бензилэфира с алкокси окончаниями представлена как изоэлектронными поверхностями, захватывающими в себя высокоплотные ароматические дендритные ядра, так и полиэдры Вороного, окружающие их. Из тридцати полиэдров, образующих кристаллическую ячейку, десять являются 12-эдрами, шестнадцать 14-эдрами и четыре 15-эдрами. Все эти полиэдры в какой-то степени искажены и два типа разных искажений присутствуют в 12-эдрах и 14-эдрах. В итоге 30 полиэдров составляют пять разных

координационных сред. Как будет показано нами ниже, анализ геометрической формы дендрона позволяет предсказывать фазовое состояние материала, поскольку развертка формы дендрона совпадает с функцией радиального распределения координационных сред (многогранников Вороного) для той или иной элементарной ячейки пластического кристалла. Наличие пяти различных координационных сред означает, что дендроны на основе бензилэфира с алкокси-окончаниями способны одновременно образовывать мицеллы пяти различных форм. Этот факт, в свою очередь, свидетельствует о достаточно высокой способности указанных дендронов к адаптации формы за счет изменения конформации алкокси-групп. Гораздо большая разница в размере мицелл обнаружена для $Fd\bar{3}m$ фазы [136], где структура Франка-Каспера сформирована инвертированными мицеллами с координационными числами 12 и 16 соответственно. Слои атомов в фазах Франка-Каспера состоят из треугольников, квадратов и гексаэдров. Треугольники образуют грани полиэдров различных координационных чисел. В фазах $Pm\bar{3}n$ и $P4_2/mnm$ пентагональные поверхности наклонены к основным слоям и не образуют неразрывных поверхностей, таким образом преодолевается упаковка пятигранников в периодических 3D структурах [133].

При упаковке сфер в кубическую решетку возникает проблема максимально эффективного их размещения, однако упаковка мягких и полумягких сфер представляет собой даже более сложную задачу. С этой проблемой пытался еще в XIX веке разобраться Кельвин, рассматривая максимально эффективную упаковку мыльных пузырей в пене с образованием минимальной поверхности. Интерес Кельвина к пене был вызван тем, что он полагал, что у натянутой безгазовой пены нулевой модуль, и поэтому она является хорошей механической моделью для эфира, который, как предполагалось, должен был переносить световые волны без продольной компоненты [133].

Стоит отметить причину, по которой, металлы и дендримеры принимают эквивалентные сложные типы упаковки. Она заключается в том, что составляющие кристаллическую ячейку сферы достаточно мягкие. Мягкость атомных d -орбиталей играет важную роль в определении тетрагональной плотной упаковки в переходных металлах. Супрамолекулярные дендримеры можно представить, как твердые сферические ядра с мягкими алифатическими коронами. Решение проблемы оптимальной упаковки в таких системах совпадает с решением проблемы Кельвина о минимизации поверхностной энергии сухой пены (минимальной поверхности, приходящейся на пузырь). Решением Кельвина была объемноцентрированная кубическая мезофаза симметрии $Im\bar{3}m$, однако предложенная в 1994 году Уэйром и Феланом кубическая структура симметрии $Pm\bar{3}n$ заняла на 0.4% меньшее пространство [137]. Частота образования упаковки симметрии $Pm\bar{3}n$ как равновесной структуры во многих супрамолекулярных дендримерах и других жидких кристаллах была принята, как экспериментальное доказательство решения Уэйра - Фелана. В то время, как при высоких температурах увеличение конформационного беспорядка ведёт к латеральному уширению дендримерной алифатической короны, при низких температурах движущей силой является минимизация свободной поверхности.

Отметим, что форма дендрона играет наиболее важную роль в форме организующейся мицеллы, а, значит, и в структуре и симметрии образованной жидкокристаллической мезофазы. Рассмотрим функции радиального распределения объема для различных 3D структур [133]. Пусть есть сфера переменного радиуса r , причем центр сферы совпадает с центром соответствующего многогранника Вороного. Если принять $v_i(r)$ за часть объема i -ой кристаллической ячейки, находящейся внутри сферы, то при малых r , рост сферы происходит плавно, при этом отношение dV/dr , пропорционально r^2 .

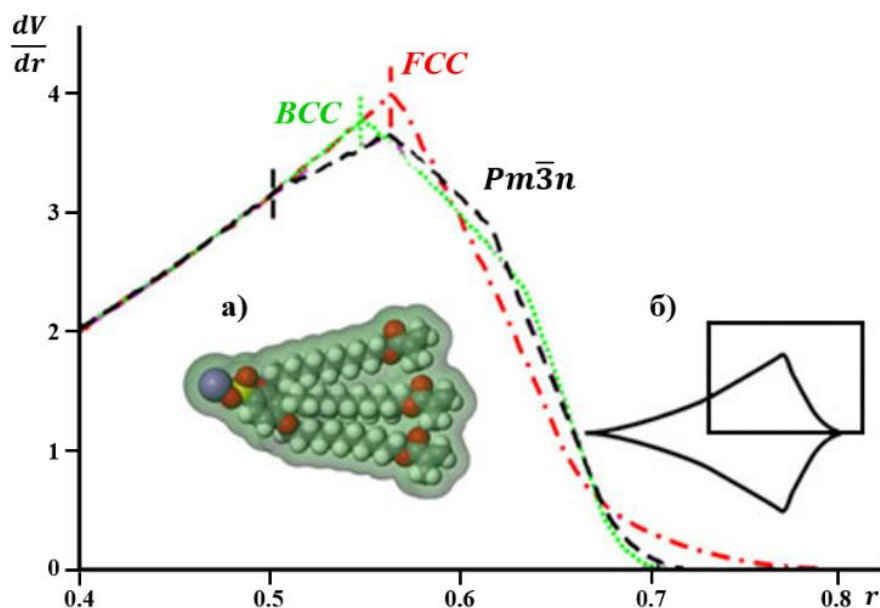


Рисунок 2. а) – модель структуры дисков состоящих из шести, пяти и четырех ионов; б) схемы агрегации ионов различной симметрии: 1 – двух симметричных катионов с двумя симметричными, 2 и 3 – двух симметричных катионов с несимметричными анионами, 4 – двух несимметричных катионов с двумя несимметричными анионами.

При достижении сферой границ многогранника Вороного, дальнейшее увеличение радиуса приводит к снижению скорости роста ее объема.

Если представить себе проекцию конической молекулы (рис. 2а) на плоскость, перпендикулярную оси конуса (рис. 2б), то линия, огибающая полную развертку дендрона, может быть выражена функцией dV/dr . На рис. 2б прямоугольником выделен участок, для которого рассчитаны функции радиального распределения, соответствующие дендронам идеальной формы, образующим кристаллические решетки различной симметрии. Эта модель показала себя эффективной в предсказании самоорганизации конических дендронов различной структуры. Например, для фазы $Im\bar{3}m$, функция распределения объема имеет более острый пик и резкий спад при больших r по сравнению с фазами $Pm\bar{3}n$ и $P4_2/mnt$. Это объясняет образование $Im\bar{3}m$ фазы из последних двух при нагревании вследствие сжатия алкильных окончаний дендрона, обусловленного увеличением доли гош-конформаций [138]. Несмотря на то, что для фаз $Pm\bar{3}n$ и $P4_2/mnt$ распределение объема практически одинаковое, а также часто наблюдается сосуществование этих фаз,

в исследованных образцах при уменьшении температуры происходит образование структуры типа $Pm\bar{3}n$. Однако расчёт более чувствительной производной $\frac{d\Omega}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r^2} \frac{dV}{dr} \right)$ позволяет обнаружить эту разницу. Данная функция описывает уменьшение среднего телесного угла (угла образованного неусеченной частью сферы в многограннике Вороного). Форма кривой $d\Omega / dr$ при значениях r , близких к r_0 , особенно важна из-за высокой степени отталкивания между алкильными окончаниями сфер. Это отталкивание становится меньше, если алкильные окончания можно сдвинуть с небольшим увеличением энтальпии. Таким образом, фазы, имеющие большее количество близких контактов, образуются при низких температурах или когда дендроны имеют меньшее количество переплетений алкильных окончаний. По графику распределения dV / dr возможно также объяснить, почему не происходит образование кубической плотноупакованной фазы симметрии $Fm\bar{3}m$ для конических дендронов. Для идеальной формы дендрона в данном случае в области высоких значений r не допустимы наблюдаемые высокий пик и продолжительный спад функции. Для того, чтобы было возможно образование фазы симметрии $Fm\bar{3}m$, в молекуле необходимо присутствие разветвления на одном из первых атомов углерода в алкильных окончаниях и наличие достаточно длинных алкильных окончаний, способных заполнять октаэдральные вакансии между многогранниками Вороного [133].

Для того, чтобы подтвердить эффективность геометрического подхода при самоорганизации секторообразных монодендронов, были синтезированы и исследованы монодендроны на основе солей *три*(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты с различными модификациями алкильных окончаний: с большим углом развертки дендрона (Ω) в которых одна из трех алкильных цепей была модифицирована дополнительным разветвлением на три новых, а также с неравной длиной алкильных цепей.

Согласно анализу функции радиального распределения объема dV/dr , увеличение разветвленности периферийной части должно было привести к образованию объемноцентрированной кубической мезофазы. В работе [6] данная гипотеза была подтверждена на примере гиперразветвленных монодендронов типа АВ₅. Эти монодендроны при нагревании образуют объемноцентрированную кубическую мицеллярную мезофазу при нагревании. Введение неразветвленных алкильных окончаний наряду с разветвленными в таких монодендронах способствует образованию промежуточных мезофаз (например, колончатой гексагональной) перед переходом в объемноцентрированную кубическую мезофазу.

Рассмотрим зависимость радиального распределения дендрона как степенную функцию радиуса мицеллы: $dV/dr = kr^p$. В зависимости от значения коэффициента p можно с некоторой погрешностью предсказать образуемые фазы: $p \approx 0$ – смектик, $0 < p < 1$ – биконтинуальная кубическая, $p \approx 1$ – колончатая, $p \approx 2$ – мицеллярная (кубическая или другие симметрии). В целом можно отметить, что при больших значениях коэффициента наиболее вероятно образованию объемноцентрированной кубической мезофазы, а более низких – пластических кристаллов симметрии $Pm\bar{3}n$ [6].

Изменение температуры также предсказуемым образом влияет на форму монодендрона. При более высоких температурах происходит увеличение количества гош-конформаций в цепях боковых заместителей, они уширяются в латеральном направлении и сжимаются по длине. Монодендрон приобретает усеченно-коническую форму, что способствует фазовому переходу из колончатой в кубическую мезофазу. Если дендроны присоединены к полимерной цепи ковалентно, и тем самым невозможно их вытеснение из колончатых агрегатов, макроволокно удлиняется при нагревании, в отличие от обычной усадки полимерных волокон.

Современные применения самосборки

Органические молекулы, имеющие концевые группы, способные присоединяться к различным типам субстратов – металлам [139-142], их оксидам [143,144], полупроводникам [145] и т.д., могут спонтанно организовываться на их поверхности в двумерные решетки. Внешние концы молекул в монослое могут быть функционализированы тем или иным образом, изменяя таким образом свойства поверхности – делать ее гидрофильной или гидрофобной [146], изменять поверхностное состояние полупроводника [147]. В микромеханических приборах самоорганизующийся монослой может снижать трение движущихся элементов и защитного покрытия [148] и увеличивает тем самым надежность работы микроактуаторов и сенсорных структур.

Эффект самосборки позволяет точно позиционировать как сам монослой на субстрате, так и различные элементы относительно монослоя, что делает такие структуры чрезвычайно интересными для электронной промышленности – самоорганизующиеся монослои уже сегодня используются, как сверхплотные носители памяти [149], молекулярные провода – ионные каналы [150], а также обладают отрицательным дифференциальным сопротивлением [151]. Многие органические молекулы обладают характерным спектром поглощения, особенно в инфракрасной области, что позволяет рассчитывать на их использование в оптоэлектронных приборах.

Другая важная область применения самоорганизующихся монослоев однородной толщины в несколько нанометров определяется способностью покрывать большие площади поверхности, в том числе и с неоднородным профилем – литография: микроконтактная печать [152], печать сканирующей головкой, атомным [153] или электронным [154] пучком, фотолитография [155]. Например, метод микроконтактной печати с использованием полидиметилсилоксанового шаблона использовался для печати

органоэлектронных цепей [156], паттернировании биологических объектов на субстратах [157], а также неровных субстратов [158]. Для более широкого применения самоорганизующихся монослоев в литографии необходимо решение трех основных проблем: уменьшение дефектности двумерной кристаллической решетки в слое, снижение поверхностной диффузии и расширение круга операций постпроцессинга.

Как уже было отмечено выше, основной принцип самоорганизации заключается во взаимном упорядочении элементов под действием слабых нековалентных взаимодействий, энергия которых не очень сильно превышает энергию теплового движения. Это делает самоорганизующиеся объекты чрезвычайно чувствительными к различным внешним воздействиям и позволяет исследователям и инженерам аккуратно управлять структурой материала. Например, самоорганизация под действием внешнего электрического поля позволяет ориентировать на поверхности субстрата нанопроводящие каналы [159]. Электрическое поле использовали также для контроля ориентации структуры в пленках блок-сополимеров [160]. Варьируя геометрию микроканалов, можно добиться изменения взаимной упаковки в них сферических коллоидных наночастиц [161]. Изменение структуры самоособирающихся агрегатов, содержащих магнитные наночастицы и формирующих фотонные кристаллы, наблюдали под действием магнитного поля [162].

Отметим еще один интересный класс соединений, полученных при помощи самоорганизации – нанопористые материалы. После получения двумерно или трехмерно упорядоченной матрицы, организованной органическими молекулами, материал подвергается термоокислительной деструкции, минерализации, карбонизации, и, при необходимости, сшивке сохранившегося остова (рис. 3). В результате формируется материал, содержащий упорядоченные поры, размеры, форму и топологию которых

можно регулировать на стадии формирования самоорганизующейся архитектуры [163-171]. Нанопористые материалы на основе углерода, обладающие чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности, а также низкой себестоимостью, химической инертностью и неплохими механическими свойствами, можно использовать, как адсорбенты, материалы для хранения газов, полупроницаемые мембраны, в электродах и двухслойных химических конденсаторах [172,173]. Полный обзор различных методик получения мезопористых материалов представлен в работе [174].

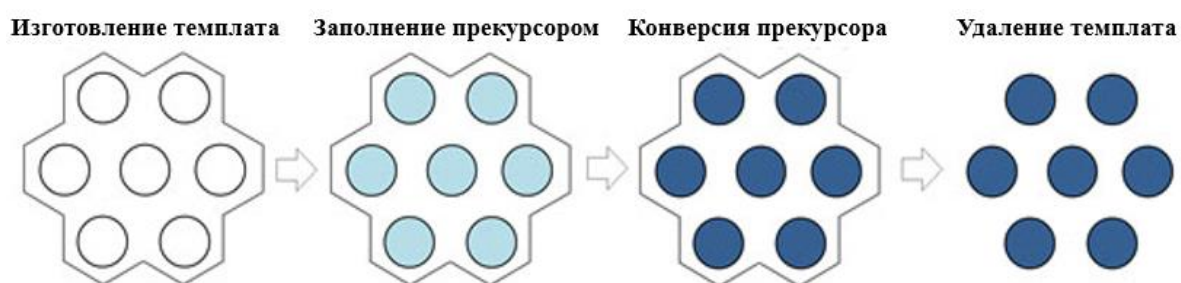


Рисунок 3. Общий принцип формирования нанопористых материалов.

Важным развитием идеи применения мезопористых материалов является их использование в качестве ион-селективных мембран. Было показано [175], что для секторообразных жидкокристаллических солей на основе бензоламмониевых солей возможно контролировать ионную проводимость за счет обратимого фазового перехода из ортогональной колончатой в гексагональную колончатую мезофазу. Ионная проводимость в колончатой гексагональной фазе оказалась на четыре порядка больше, чем в орторомбической колончатой. Рентгеноструктурный анализ показал, что проводимость в орторомбической колончатой мезофазе уменьшается из-за высокоупорядоченного расположения ионов в центре колончатых агрегатов. Катионы и анионы занимают фиксированное положение внутри орторомбической колончатой структуры и не мобильны.

Эффективный селективный транспорт ионов или электронов определяется образованием одномерных, двумерных или трехмерно

структурированных каналов в ЖК фазах, или твердых пленках с фиксированными ЖК структурами [176]. Для обеспечения ионной проводимости необходимы ЖК с полярными группами, а для электронной проводимости – с π -сопряженными группами. В образуемых агрегатах непроводящие алифатические окончания обеспечивают эластичные или изоляционные свойства, что приводит к образованию наномасштабных каналов. Супрамолекулярный дизайн ЖК молекул по этой причине является полезным инструментом для создания проводящих материалов. Стоит отметить, что ЖК также перспективны для изготовления гибких материалов, поскольку они образуют стабильные, мягкие и легкие тонкие пленки [177].

Важным вопросом, однако, является возможность изготовления дискретных изделий из столь перспективных материалов. Для этого необходимо преодолеть несколько технологических трудностей. В первую очередь, необходимо обеспечить правильную преимущественную ориентацию ионных каналов относительно поверхности мембраны. Во-вторых, ИЖК обычно представляют собой воскоподобные вещества или существуют в виде дисперсных частиц, поэтому для создания ион-селективных мембран, готовых к эксплуатации в окружающей среде, необходима дополнительная переработка синтезированных соединений.

Было показано, что приложение магнитного поля к неупорядоченной колончатой фазе указанного соединения приводит к формированию чрезвычайно упорядоченных жидкокристаллических доменов с параметром ориентации, достигающим, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния и поляризационной оптической микроскопии, значения 0.95. Диаметр ион-селективных в материале составлял ~ 1 нм. Проведенные измерения ионной проводимости показывают ее увеличение по крайней мере в 85 раз по сравнению с неориентированными в магнитном поле образцами. Другой подход, использованный той же группой авторов с тем же материалом,

заключается в «мягком ограничении» (*soft confinement*) самоорганизующейся мезофазы [178]: жидкокристаллические пленки соединения **345-BCA-Na*** получали поливом кремниевых подложек разбавленным раствором вещества в тетрагидрофуране, после испарения растворителя на полученной пленке ИЖК располагали мягкую полидиметилсилоксановую пленку, затем систему отжигали и удостоверились, что большинство колонн гексагональной фазы принимало вертикальное положение. После этого проводили сшивание алифатических окончаний дендронов посредством ультрафиолетового излучения. В итоге получали легко отделяемую от подложки мембрану, ионная проводимость которой превышала проводимость неориентированного материала на три порядка (рис. 4).

Интересным представляется также пример получения ион-селективных мембран на основе тетрафторида и гексафосфида 3,4,5-три(додецилокси)триметиламмония. Для обоих соединений характерна фазовая

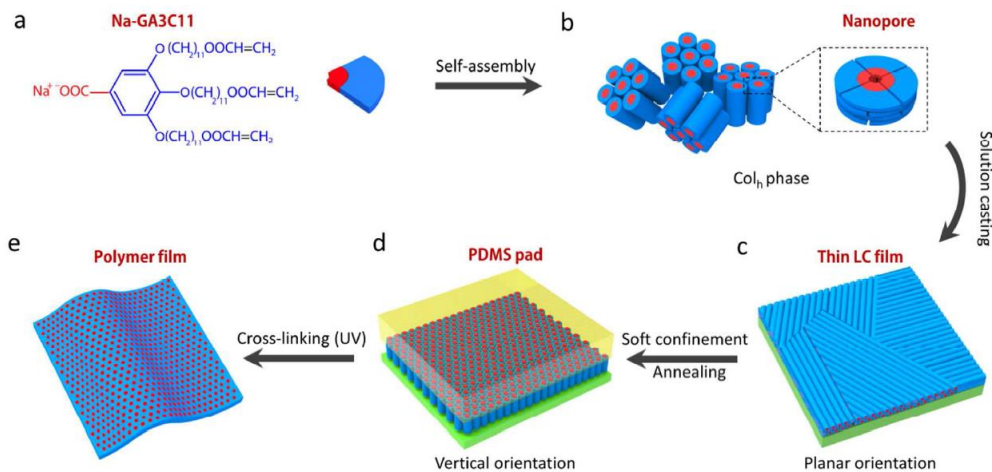


Рисунок 4. Схема самоорганизации соединения **345-BCA-Na*** и получения на его основе тонкой пленки с порами, параллельными директору слоя, методом мягкого ограничения: а) структура конических дендронов **234-BSA-Na***; б) домены гексагональной колончатой мезофазы с диаметром центральных пор ~ 1 нм; в) пленка субмикронной толщины получена поливом кремниевой подложки разбавленным раствором **234-BSA-Na*** в тетрагидрофуране, после чего растворитель испарялся. В полученной пленке цилиндрические жидкокристаллические агрегаты параллельны поверхности субстрата; д) приложение мягкого полидиметилсилоксанового покрытия и последующий отжиг приводит к реориентации супрамолекулярных колонн в вертикальное положение; е) сшивание ультрафиолетовым излучением приводит к формированию связанной пленки субмикронной толщины, легко отделяемой от субстрата [179].

последовательность кристалл → колончатая прямоугольная мезофаза (1) → колончатая прямоугольная мезофаза (2) → колончатая гексагональная мезофаза → изотропное состояние. К сожалению, авторы не исследовали детально вопрос об упорядочении в цилиндрах наблюдаемых фаз, хотя на картинах рентгеновской дифракции в скользящих углах отражения для высокотемпературной прямоугольной фазы наблюдается один узкий рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 4.8 Å. При переходе из этой фазы в (неупорядоченную) гексагональную колончатую мезофазу наблюдался скачок проводимости как минимум на три порядка.

Отметим также, что гексагонально упорядоченные каналы – не единственный кандидат для создания управляемых ион-селективных мембран. Другой подход заключается в использовании кубической биконтинуальной гироидной мезофазы симметрии $Ia\bar{3}d$, состоящей из системы взаимонепроникающих трубок, базовой единицей которых является соединение двух триподов, плоскости которых развернуты относительно друг друга на угол 70.53° .

Чувствительность ЖК к внешним условиям позволяет одноосно ориентировать образуемые ими как колончатую, так и смектическую мезофазы. Это имеет ключевое значение при создании проводящих ЖК материалов. Первое измерение анизотропной ионной проводимости в смектических мезофазах параллельно и перпендикулярно слоям было сделано для ионного комплекса на основе диол-функционализованного стержнеобразного мезогенного соединения и имидазолиевой ионной жидкости [179]. Ионная проводимость, измеренная параллельно к слоям, были в диапазоне $10^{-3} \div 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре, что на несколько порядков выше, чем проводимость, измеренная перпендикулярно слоям смектика. Для ориентации ЖК были разработаны различные методы [178,180-185]. Вертикальная ориентация смектического ЖК была получена для олиго

этиленоксидного соединения за счет покрытия подложки полиимидом и применения последующего сдвигового напряжения [180]. Для азобензен-содержащего ионного ЖК было показано, что параллельная ориентация термотропной смектической мезофазы может быть изменена на вертикальную гомеотропную двух-стадийным фотооблучением [181]. Ультрафиолетовое облучение вызывает изотропизацию за счет транс-цис перехода, а последующее облучение линейно-поляризованным видимым светом приводит к формированию вертикально ориентированных слоев. Размеры ионных каналов можно контролировать через молекулярный дизайн структурообразующего остатка ЖК молекул [176,186,187]. Так для секторообразных имидазолиевых солей в работе [188] характерна колончатая ЖК фаза с возможностью ионного транспорта по образуемым доменам. ЖК соли образуют колончатые агрегаты с ион-проводящими каналами в их центрах. После приложения напряжения сдвигом происходит одноосная ориентация колончатых агрегатов параллельно поверхности субстрата в направлении сдвига. Сориентированные на большом масштабе колончатые агрегаты позволяют получить проводимость в сорок раз большую в направлении ионных каналов, чем перпендикулярно им. Гомеотропная ориентация ЖК колончатых агрегатов также была осуществлена за счет модификации стеклянной поверхности [189]. Было также показано, что колончатые ЖК можно гомеотропно сориентировать электрическим полем [184] и магнитными полями [178,185].

На сегодняшний день авторами развиты подходы к созданию самоорганизующихся ИЖК, чувствительных к различным внешним стимулам: свету [181,190-193], тем или иным химическим соединениям [194-197], механическому давлению [198], электрическому полю [199]. Большой обзор других применений ИЖК, как секторообразных та и линейных, приведен в статье [177].

Интересным примером смектиков являются пленки Ленгмюра-Блоджетт [200-202], представляющие собой набор хорошо упорядоченных слоев, каждый из которых имеет доменную структуру. Такие системы являются перспективными для применения в нелинейной оптике [203], в области обратимой записи информации [204], создания электронных [205] и фоторезисторов [206], биосенсоров [207,208]. Существенные ограничения на молекулярную подвижность в кристаллических доменах ленгмюровских пленок, однако, усложняют управление структурой слоев. Даже слабое их нагревание приводит к необратимому исчезновению молекулярного порядка [209,210]. Существенно изменяет ситуацию использование так называемых амфотропных соединений, то есть соединений, молекулы которых содержат наряду с жесткой мезогенной группой также амфифильные части. Так, исследования [211] полимерного малоната, содержащего гидрофильную этиленгликольную основную цепь и азобензольные группы в качестве жестких фрагментов показали, что на поверхности воды соединение образует ленгмюровские монослойные пленки, которые плавятся при температуре $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Однако при охлаждении до комнатной температуры молекулярный порядок полностью восстанавливается. Более того, даже нагревание до 150°C не приводит к полной изотропизации материала из-за фиксации ориентации мезогенных групп полимерной цепью. В общем случае, поскольку жидкие кристаллы – исторически первая открытая мезофаза, часто любую мезофазу, обладающую промежуточной степенью упорядочения, называют жидкокристаллической.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования в Главе 1 служили соединения на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(*p*-илоксибензилокси)бензоата (схема 1). Указанные соединения имели различную длину алкильного радикала $R = -(CH_2)_{n-1}-CH_3$ ($n = 10, 12, 18$ атомов углерода) причем этот алкильный радикал мог быть частично фторирован. Фторированные производные имели $R = -(CH_2)_{n-m}-(CF_2)_{m-1}-CF_3$. $X = -OH$ (для модельных соединений) или полиметилметакрилатная цепь.

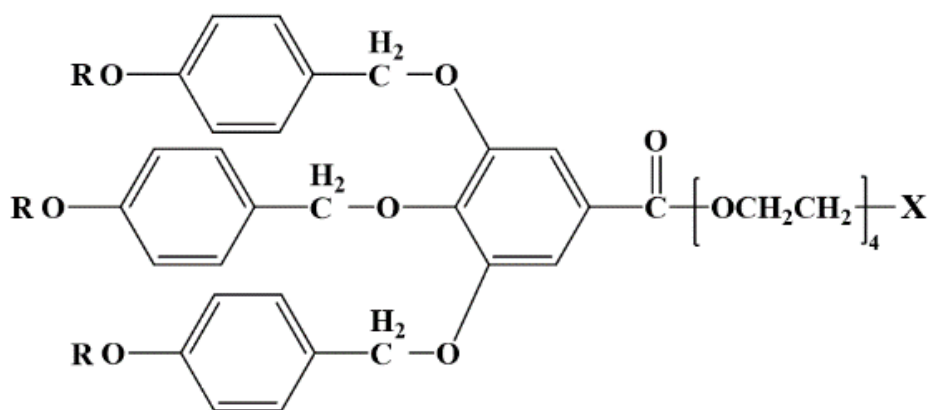


Схема 1. Общая химическая формула соединения на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(*p*-илоксибензилокси)бензоата.

Приняты следующие обозначения полимерных производных (Н10-АВГ-РМА, Н12-АВГ-РМА и F6Н4-АВГ-РМА), а также для модельных соединений с гидроксильным окончанием – (Н10-АВГ-ОН, Н12-АВГ-ОН, Н18-АВГ-ОН, F6Н4-АВГ-ОН). В указанных аббревиатурах, состоящих из трех частей, первая описывает тип алкильных окончаний (цифра – число атомов С в R, Н – алкильные производные, F – фторированные), вторая – структуру мезогенной группировки (АВГ – 3,4,5-три(*p*-илоксибензилокси)бензоат), третья – присоединение заместителя к полимерной цепи (РМА) или гидроксигруппе (ОН).

Таблица 1. Молекулярные характеристики, теплофизические свойства и структурные параметры полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их модельных соединений

Вещество	СП цепи ПММА	M_w / M_n	Переход порядок - беспорядок внутри цилиндров $(\varphi_{oh} - \varphi_h)^1$			Изотропизация $(\varphi_h - I)$			$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{расчет}}, \text{г/см}^3$	X	$c, \text{Å}$	c/x
			$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$D_o / D_\varphi, \text{Å}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$D_\varphi, \text{Å}$					
I (H10-ABG-PMA)	15	1.6	20	7.6	/61	50	0.9	58.6	1.049	1.080	8	5.0	0.625
II (H10-ABG-OH) ²	–	–	20	70	–	20	–	49.9					
III (H12-ABG-PMA)	19	1.42	42	20	59.0/62.2	95	3.6	59.0	1.030	1.034	8	5.0	0.625
IV (H12-ABG-0EO-PMA)	150	1.6	–	–	–	110	1.0	51.0					
V (H12-ABG-OH)	–	–	45	60	53.2/54.5	55	4.1	54.0	1.052	1.021/ 1.113	13/14	10.0	0.769/ 0.714
VI (H18-ABG-OH) ³	–	–	70	91	54.5/56.5	75	3.3	55.0					
VII (F6H4-ABG-PMA) ^{4,5}	12	1.2	–	–	–	180	3.5	58.3					0.608
VIII (F6H4-ABG-OH)	–	–	20	29.4	61/61	90.4	2.5	56.3	1.480	1.551	12	7.3	

1. В исходном, “кристаллическом” состоянии во всех материалах, за исключением соединения **VIII**, не существует трехмерного порядка. Упорядоченные цилиндрические структуры расположены в двумерной гексагональной упаковке, при этом корреляции порядка между цилиндрами нет.

2. Комнатная температура соответствует переходу материала в изотропное состояние. Область существования колончатой неупорядоченной ЖК фазы очень мала.

3. Гибкий спейсер состоял из трех этиленоксидных звеньев.

4. Гибкий этиленоксидный спейсер отсутствует.

5. В материале не наблюдается упорядоченной колончатой фазы.

СП – степень полимеризации; T_1, T_2 – температуры фазовых переходов, ΔH – их тепловой эффект; D_o и D_φ – диаметры цилиндров в упорядоченной и неупорядоченной колончатой фазах соответственно при температурах фазовых переходов; $\rho_{\text{эксп}}$ и $\rho_{\text{расчет}}$ – экспериментальная и рассчитанная плотность соединения; c – период идентичности, x – количество мономерных звеньев на период идентичности.

Методика химического синтеза исходных соединений детально описана ранее [212]. Молекулярные характеристики изученных полимеров представлены в таблице 1.

Структурные исследования проводили на одноосно ориентированных образцах, вытянутых из исходного материала при температурах, соответствующих области существования неупорядоченной колончатой ЖК - фазы.

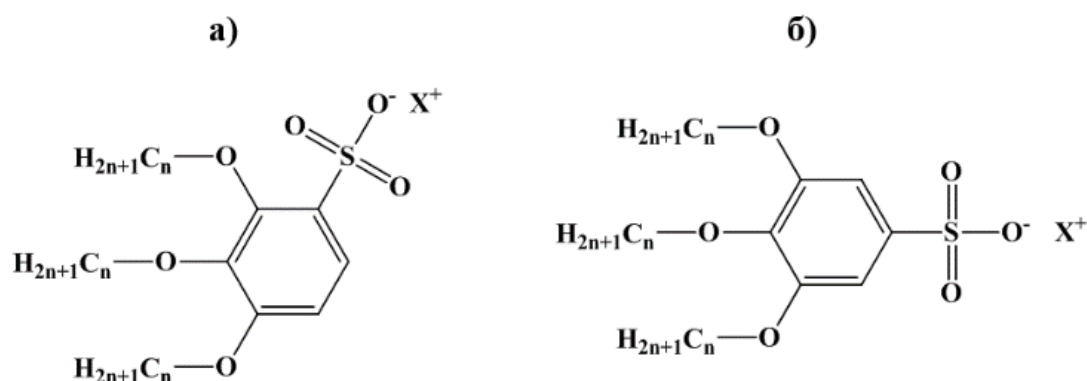
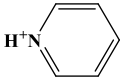


Схема 2. Общая схема солей несимметричной (а) и симметричной (б) бензолсульфоновой кислоты.

В Главе 2 изучали самоорганизацию щелочных солей несимметричной и симметричной бензолсульфоновой кислоты (2,3,4-*три*(*n*-алкилокси) бензолсульфонат и 3,4,5-*три*(*n*-алкилокси) бензолсульфонат соответственно) – см. схему 2. Приняты следующие обозначения: $zzzBSA_{uu-X}$, где zzz принимает значения 345 (симметричный дендрон) или 234 (несимметричный дендрон), uu обозначает длину алифатических окончаний в атомах углерода, X – присоединенный катион.

Кроме того, была изучена самосборка ряда производных симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты, в которых фокальная группа связана дендроном ковалентно: **XXV** (345BSA12-NH₂), **XXVI** (345BSA12-Arom-Na), **XXVII** (345BSA12-Arom-Py), а также соединений с ненасыщенными алифатическими окончаниями: **XXVIII** (345BSA12-Unsat-Cs) и **XXIX** (234BSA12-Unsat-Na) (схема 3).

Таблица 2. Исследованные соли несимметричной и симметричной бензолсульфоновой кислоты

Дендрон	Тип присоединения	Длина алифатических окончаний	Катион
IX (234BSA12-Li)	несимметричный	12	Li ⁺
X (234BSA12-Na)	несимметричный	12	Na ⁺
XI (234BSA12-K)	несимметричный	12	K ⁺
XII (234BSA12-Cs)	несимметричный	12	Cs ⁺
XIII (234BSA12-NMe ₄)	несимметричный	12	N ⁺ (CH ₃) ₄ (тетраметиламмоний)
XIV (234BSA12-Py)	несимметричный	12	 (пиридиний)
XV (345BSA12-Li)	симметричный	12	Li ⁺
XVI (345BSA12-Na)	симметричный	12	Na ⁺
XVII (345BSA12-K)	симметричный	12	K ⁺
XVIII (345BSA12-Cs)	симметричный	12	Cs ⁺
XIX (345BSA8-Cs)	симметричный	8	Cs ⁺
XX (345BSA10-Cs)	симметричный	10	Cs ⁺
XXI (345BSA11-Cs)	симметричный	11	Cs ⁺
XXII (345BSA14-Cs)	симметричный	14	Cs ⁺
XXIII (345BSA16-Cs)	симметричный	16	Cs ⁺
XXIV (345BSA18-Cs)	симметричный	18	Cs ⁺

Общая схема синтеза представленных соединений описана в работе [213].

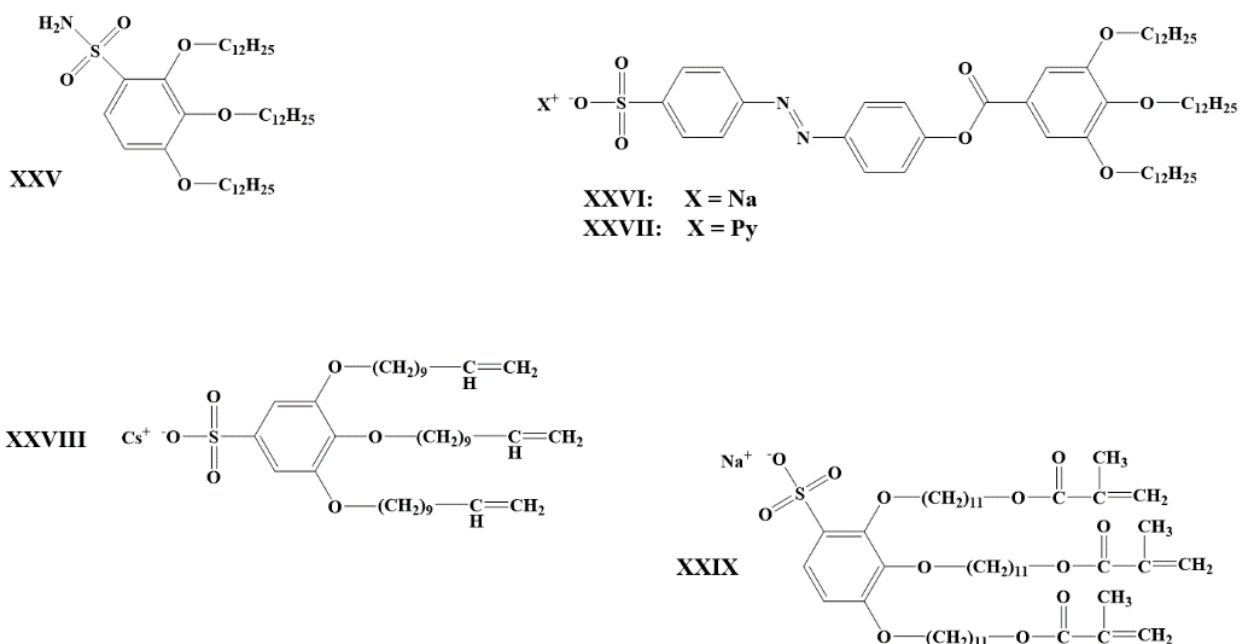


Схема 3. Структура производных симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты, в которых фокальная группа связана дендроном ковалентно, а также соединений с ненасыщенными алифатическими окончаниями.

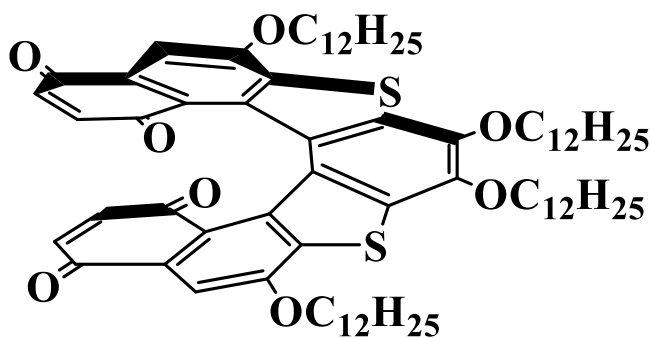


Схема 4. Соединение XXX: [7]-гетерогелицен с длинными алифатическими окончаниями.

В Главе 3 исследовали образцы [7]-гетерогелицена с длинными алифатическими окончаниями (схема 4). Исследовали рацемические смеси (XXX-рац) и чистые энантиомеры (XXX-1), их синтез описан ранее [214]. Волокна получали из 10% (масс) растворов в гептане при 80°C и исследовали методами рентгеновской дифракции при различных температурах.

В четвертой главе исследовали поли(диалкоксифосфазены) $[-N=P(OC_nH_{2n+1})_2-]_m$ с различной длиной алкильных окончаний: XXXI ($n = 3$, поли(дипропоксифосфазен), ПДАФ-3), XXXII ($n = 4$, поли(дибутоксифосфазен), ПДАФ-4), XXXIII ($n = 5$, поли(дипентоксифосфазен), ПДАФ-5).

В Главе 6 исследовали соединения на основе α,α' -диалкилкватротиофена различной архитектуры: линейные производные **XXXIV** (Hex-4T-Hex), **XXXV** (Dec-4T-Dec), **XXXVI** (EH-4T-EH) и димеры **XXXVII** (D2-Und-4T-Hex), **XXXVIII** (D2-Und-4T-EH), **XXXIX** (D2-Und-4T-F6) (схема 5), тетрамеры **XL** (D4-Und-4T-Hex), **XLI** (D4-Und-4T-EH), **XLII** (D4-Und-4T-F6) (схема 6) и дендримеры **XLIII** – **XLVII** (схема 7, таблица 3), а также производные α,α' -диалкилквинкветиофена **XLVIII** (схема 8).

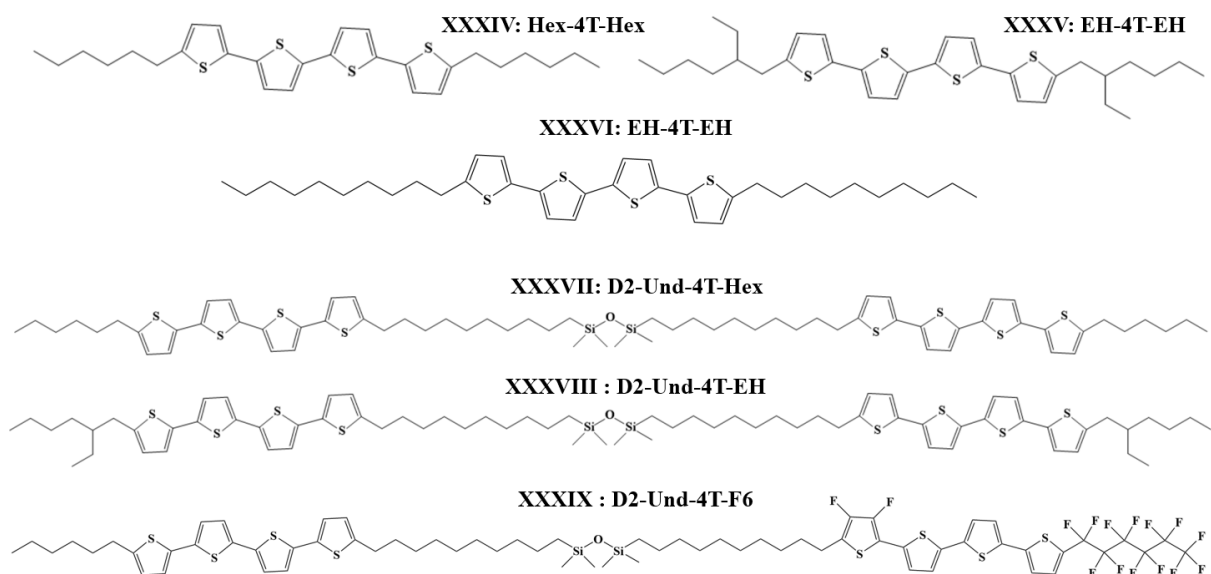


Схема 5. α,α' -диалкилкватротиофены с линейными (**XXXIV**, **XXXV**) и разветвленными (**XXXVI**), их димеры (**XXXVII**, **XXXVIII**), а также частично фторированный димер (**XXXIX**).

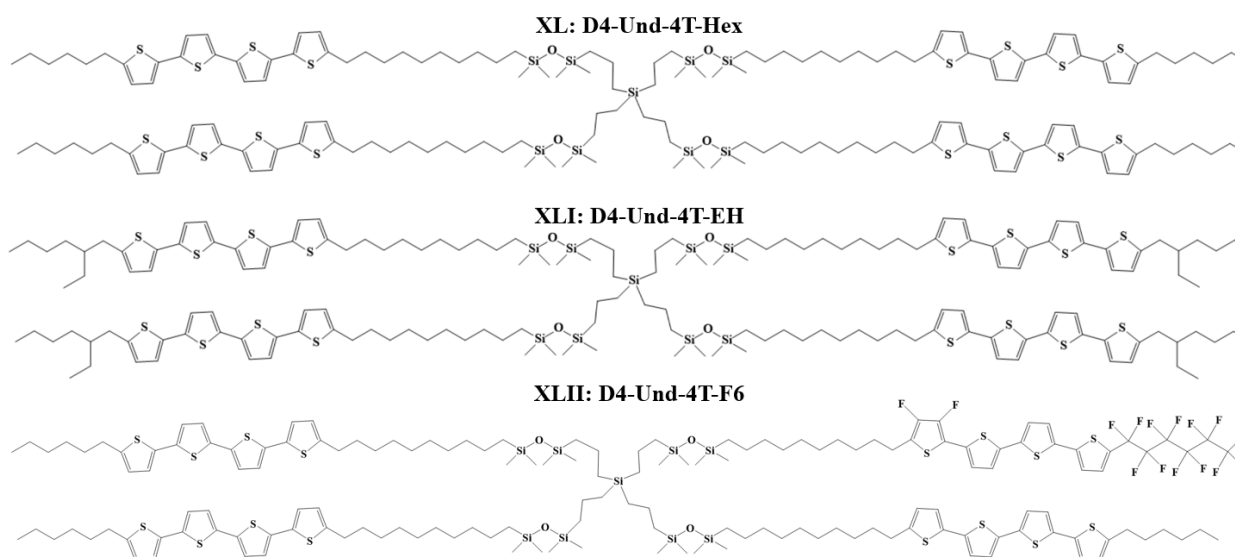


Схема 6. Тетрамеры на основе α,α' -диалкилкватротиофена с линейными (**XL**), разветвленными (**XLI**) и частично фторированными (**XLII**) окончаниями.

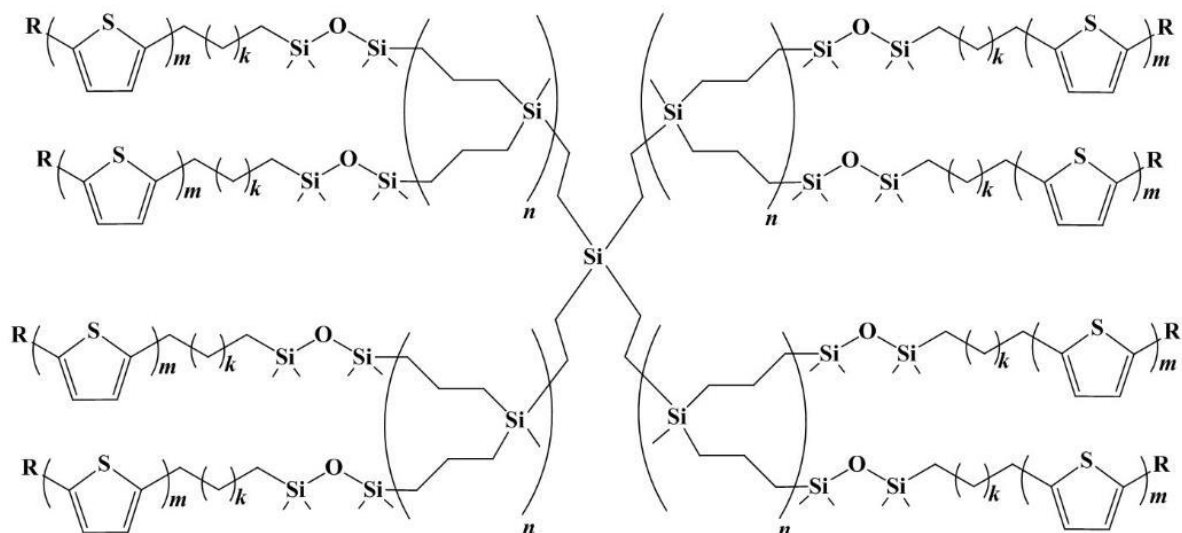


Схема 7. Общая формула карбосилановых дендримеров на основе α, α' -диалкилкватротиофена. В настоящей работе $m = 4$; $k = 10$; $n \in [0, 1, 3, 5]$. Для детализации химического строения использованных соединений см. таблицу 3.

Таблица 3. Химическая структура исследованных дендримеров на основе α, α' -диалкилкватротиофена

Номер соединения	Способ синтеза	Номер генерации	Количество концевых групп, теор.	Количество концевых групп, эксп.	ММ
XLIII	А / Б	G0	4	4	2997
XLIV	Б	G1	8	7	6301
XLV	Б	G3	32	19	16279
XLVI	Б	G5	128	60	
XLVII	А	G5	128	115	

XLVIII: Und-D5-Et

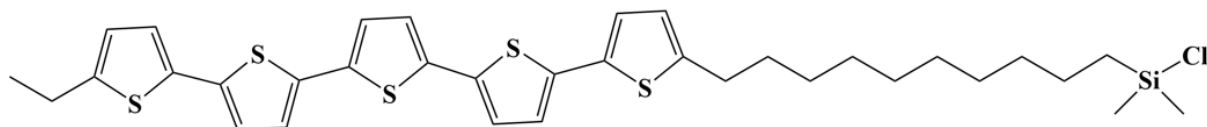


Схема 8. Линейное соединение на основе α, α' -диалкилпентотиофена – **XLVIII**.

В седьмой главе исследовали самосборку соединений на основе гемицианиновых красителей (см. схему 9): перхлората 1-докозил-4-{(E)-2-[4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил] винил} пиридина (XLIX) и перхлорат 4-{(E)-2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-

азациклопентадекан-10-ил)-фенил]этилен)}-1-докозилметилпиридина (L). Их синтез подробно описан в работе [215].

При изготовлении пленок ЛБ в качестве органического растворителя использовали сверхчистый хлороформ (*Merck*), перхлорат бария приобретали в компании *Sigma-Aldrich*. Монослой соединений **XLIX** и **L** получали из их 10^{-4} М растворов в хлороформе, предварительно высушенном над хлоридом кальция и очищенном над гидридом кальция. Раствор наносили на поверхность субфазы (сверхчистая деионизированная вода, очищенная в приборе *Millipore Milli-Q*, проводимость 18 МОм·см) микропипеттером каплями по 5 мкл. В течение 15 мин растворитель испарялся, и монослой сжимали на приборе *KSV Mini* с тефлоновой ванной и полиацетальными барьерами со скоростью 0.2 мм/с ($0.17 \text{ см}^2/\text{с}$) при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Затем монослой переносили на кварцевые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) при давлениях $\pi_{\text{trans}} = 8 \text{ мН/м}$ и 25 мН/м . Поверхностное давление измеряли с помощью автоматических ленгмюровских весов и пластинок Вильгельми.

Непосредственно перед приготовлением пленок ЛБ все подложки чистили хлороформом и ацетоном, а затем промывали дистиллированной водой. Коэффициенты переноса во всех случаях были близки к единице.

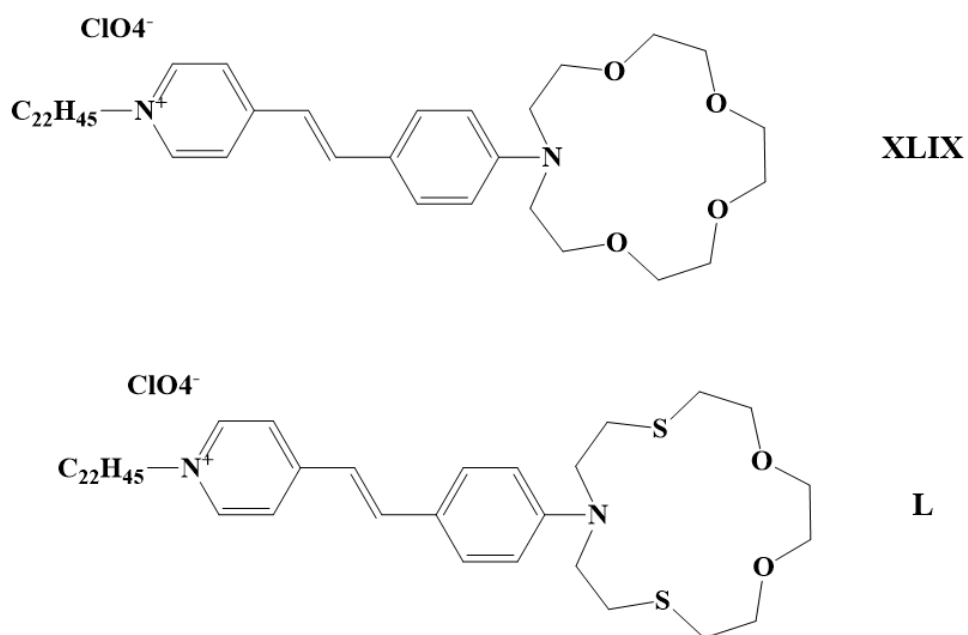


Схема 9. Гемидианиновые красители с длинными алифатическими заместителями

Экспериментальные методы исследования

Рентгеноструктурный анализ

В Главе 1 структурные исследования проводили на изотропных и одноосно ориентированных образцах, вытянутых из исходного материала при температурах, соответствующих области существования неупорядоченной колончатой ЖК - фазы. Полимеры ориентировали сдвигом между покровными стеклами, а мономеры – с помощью пинцета.

Строение образцов изучали методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами. Для анализа общей картины большеуглового рентгеновского рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с точечной или тороидальной коллимацией пучка, $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Время экспозиции составляло $12 \div 16$ ч. Нагревание образцов проводили в температурной приставке с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Малоугловые рентгенограммы получали с помощью установки с вращающимся анодом “*Elliott GX-13*” с точечной коллимацией пучка, разрешающая способность 100 нм. Количественный анализ полученных рентгенограмм осуществляли на денситометре “*Optronics P-1000*”.

Надмолекулярную организацию образцов исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Дифрактометрические измерения проводили на малоугловой камере Кратки с высоким угловым разрешением (полуширина первичного пучка $1.4'$), $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр. Угловой шаг при съемке дифракционных кривых составлял $1'$, а в области интенсивного узкого рефлекса $100 - 0.5'$. Время накопления выбирали от 100 до 300 с, в зависимости от относительной интенсивности рефлексов. Интервал температурных съемок составлял $5 \div 200^\circ$

В §1.3 были приготовлены серии растворов соединения **IV** ($M_w = 160400$ – раствор высокой молекулярной массы – РВМ, и $M_w = 22000$ – раствор низкой молекулярной массы – РНМ) массовых концентраций 10%, 5%, 2% и 1% для устранения эффекта межчастичной интерференции. В качестве растворителя был выбран гексан, как наиболее удобный для приготовления растворов и

одновременно дающий достаточно высокий контраст электронной плотности. Навеска вещества составляла ~ 1 мг. Свежеприготовленные растворы интенсивно размешивали в течение ~ 5 мин. Затем их запаивали в тонкостенные стеклянные ($\delta = 0.01$ мм) капилляры диаметром 1.5 мм. Длина капилляра превышала 2 см. Исследование малоуглового рентгеновского рассеяния проводили с помощью камеры Кратки не позднее, чем через три дня после приготовления раствора. Использовали формирующую щель шириной 0.1 мм, допускающую надежную регистрацию дифрагированного излучения при $q \geq 0.06$ нм⁻¹. Капилляры с растворами образцов хранили в темном месте, переворачивая ежедневно для предотвращения их осаждения. Повторные малоугловые исследования проводили через несколько месяцев после начала эксперимента. Обработку полученных данных (и моделирование ее формы) осуществляли с помощью пакета программ *ATSAS*, разработанного в группе проф. Д.И. Свергуна (см. §4 Экспериментальной части).

В Главе 2 структуру соединений на основе три(*n*-алкилокси)бензолсульфоновой кислоты исследовали методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах. Малоугловые дифрактограммы высокого разрешения получали с помощью дифрактометра *NanoStar Bruker AXS* (CuK α излучение, $\lambda = 1.5408$ Å) с пропорциональным детектором *Hi-Star* и точечной системой коллимации на основе зеркала Гоббеля (диаметры формирующих щелей соответственно 0.75, 0.4 и 1.0 мм). Использованные параметры настройки прибора позволяли надежную регистрацию рассеянного рентгеновского излучения в диапазоне волновых векторов, соответствующих межплоскостным расстояниям d от 8 до 175 Å. Время экспозиции варьировали от 400 до 2000 с в зависимости от интенсивности рассеянного излучения. В дальнейшем такая установка будет сокращенно называться **BNS**.

Исследование рентгеновского рассеяния в больших и малых углах проводили также с использованием рентгеновской камеры *S3-Micropix (Hecus)*, CuK α -излучение, $\lambda = 1.5406$ Å с источник *Xenocs Genix* (рабочие значения тока и напряжения 50 кВ и 1 мА соответственно). Для регистрации

рассеянного излучения использовали два типа детекторов – двумерный *Pilatus 100K* и линейный газовый *PSD 50M* (смесь аргона и метана при давлении $8 \cdot 10^5$ Па). Коллимационная система *Fox 3D* с формирующими щелями Кратки шириной 0.1 и 0.2 мм соответственно, позволяет надежную регистрацию рентгеновского излучения в диапазоне волновых векторов от $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ до $q = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$,

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

где 2θ – угол рассеяния. Для максимального уменьшения рассеяния рентгеновского пучка на молекулах воздуха, использовали зеркала Гоббеля, а сам рентгеновский путь от источника до детектора вакуумировали (остаточное давление воздуха в камере Кратки $2.6 \div 5.0$ Па). Время экспозиции составляло от 600 до 5000 с в зависимости от интенсивности рассеяния от образцов. Изменение температуры образцов в диапазоне $(23 \div 200)$ °С в камере осуществляли с помощью приставки Джоуля. Образцы либо запаивали в специальные капилляры для рентгеновских исследований, либо помещали между двумя сверхтонкими полиимидными пленками, после чего закрепляли в держателе. В дальнейшем описанная установка будет сокращенно называться **MPX**.

В Главе 3 картины рассеяния в больших углах получали на станции 2.1 (*SRS Synchrotron, Daresbury*), длина волны $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, детектор *MAR-345*, а в малых – на станции ID02 (*ESRF, Гренобль*), длина волны $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$.

В Главе 4 исследование структуры полидиалкоксифосфазенов в широком диапазоне температур от -60°C до 100°C проводили с помощью установки *Rigaku* с детектором *MAR345*, оборудованной игольчатым держателем, продуваемым азотом варьируемой температуры. Обработку полученных двумерных картин дифракции производили в программе *FiberFix CCP13*.

В Главе 6 предварительно готовили ориентированные образцы производных олиготиофена диаметром 0.7 мм экструдированием материала

при 70°C через самодельный мини-экструдер. Рентгеновские исследования в больших и малых углах при комнатной температуре проводили с использованием дифрактометра *Rigaku MicroMax-007 HF* с вращающимся анодом ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и точечным пучком диаметра 300 мкм. Двумерные картины рассеяния в больших углах получали с помощью детектора *Fuji* с размером пикселя $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, а в малых – двумерного мультитрассового детектора. Их калибровку проводили бегенатом серебра. Для температурных исследований рентгеновского рассеяния образцы помещали в нагревательную приставку *Linkam*, продуваемую азотом.

Кроме того, использовали дифрактограммы образцов, полученные с использованием рентгеновской камеры *S3-Micropix Hecus* (см. выше), а также на линии *BM26 (ESRF, Гренобль, Франция)* с энергией фотонов 10 кэВ. Рентгеновское рассеяние регистрировал детектором *FreLoN Kodak CCD*, калиброванным бегенатом серебра, температуру материала контролировали с помощью приставки *Linkam*, скорость нагревания и охлаждения составляла 10°C/мин.

Размеры кристаллитов L и параметры паракристалличности g оценивали из интегральных полуширин Δs нескольких (обычно двух) порядков соответствующих рефлексов, используя метод Хоземана-Бонарта [216]:

$$\frac{1}{L_n^2} = \left(\frac{\Delta s}{2\pi}\right)^2 - \left(\frac{\pi g^2 n^2 s_{hk}^{(n)}}{2}\right)^2 \quad (3)$$

Рентгеновская рефлектометрия

В Главе 6 исследование образцов методом рентгеновской рефлектометрии и дифракции в скользящих углах отражения проводили на станции *P08* синхротрона *PETRA-III* (Гамбург, Германия) с энергией фотонов 15 кэВ. Размеры пучка составляли $200 \times 50 \text{ мкм}^2$ в вертикальном и горизонтальном направлениях соответственно. Для регистрации рентгеновского рассеяния использовали двумерный детектор *Perkin Elmer* и

линейный позиционный детектор *Mythen*. В течение эксперимента образцы поддерживали в атмосфере гелия для уменьшения радиационного повреждения.

В Главе 7 рефлектометрические измерения проводили на станции BL9 источника синхротронного излучения *DELTA* (Дортмунд, Германия). Падающий пучок с энергией 12.38 кэВ ($\lambda = 1 \text{ \AA}$) имел прямоугольную форму ($500 \times 100 \text{ мкм}^2$). Отраженный пучок регистрировали точечным детектором. Во избежание радиационного повреждения монослоя, в процессе эксперимента образцы содержали в гелиевой атмосфере.

In situ исследования рентгеновской рефлектометрии и УФ–vis спектроскопии проводили на станции ID10 “*Soft Interfaces and Coherent Scattering beamline*” Европейского синхротрона *ESRF* (г. Гренобль, Франция) с использованием тефлоновой лэнгмюровской ванны ($170 \text{ мм} \times 438 \text{ мм}$) с одиночным подвижным барьером, помещенной на активную антивибрационную систему MOD-2S (*Halcyonics*) [217]. Поверхностное давление контролировали с помощью весов *PS4* (*Nima Technology Ltd.*), бумажная пластинка Вильгельми). Для уменьшения окислительного повреждения образцов в течение эксперимента ванну содержали в гелиевой атмосфере.

Теплофизические методы

В Главах 1, 2, 4 теплофизический анализ образцов проводили с использованием калориметра *Perkin Elmer DSC - 7* со скоростью нагревания-охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ или $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуры фазовых переходов определяли, как точки максимума соответствующих эндо- и экзотермических пиков на термограммах, а теплоты фазовых переходов определяли из их интегральной интенсивности.

В Главе 6 исследование производных олиготиофена проводили с помощью калориметра *Mettler DSC-* со скоростью нагревания-охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в аргоне.

Методика Ленгмюра-Блоджетт

В Главе 6 пленки Ленгмюра-Блоджетт готовили из растворов соединений в толуоле (концентрация 0.33 г/л). Раствор наносили микрошприцем на поверхность воды, а затем пленка релаксировала в состояние равновесия в течение пяти минут. Изотермы сжатия-растяжения при комнатной температуре получали с помощью тefлоновой ленгмюровской ванны *Nima 712BAM* с брjостеровским микроскопом. Сверхчистую воду получали посредством деионизационной системы *Akvilon D-301*. Полученные монослои сжимали со скоростью 50÷100 мм/мин – в указанных пределах она не влияет на изотермы сжатия. Пленки Ленгмюра-Блоджетт получали переносом на кремниевые подложки, активированные кислородной плазмой с последующей ультразвуковой чисткой в изопропанолe. После этого подложки вертикально погружали в раствор со скоростью 8 мм/мин. Перенос пленок осуществляли при различных поверхностных давлениях.

В Главе 7 формирование и исследование свойств ленгмюровских монослоев проводили на ванне Ленгмюра *Minitrough Extended (KSV, Финляндия)* с максимальной площадью межфазной поверхности 558 см² при сжатии между подвижными барьерами со скоростью 15 см² мин⁻¹. В качестве субфазы была использована вода, очищенная и деминерализованная с помощью системы *Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США)*, с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см (при 25°C). Субфазу термостатировали при 20°C. В качестве растворителя использовали хлороформ. Поверхностное давление измеряли по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки с точностью до 0.1 мН м⁻¹. Поверхностный потенциал измеряли методом вибрирующего электрода при помощи датчика *SPOT (KSV, Финляндия)* с точностью до 1 мВ. Морфологию ленгмюровских пленок непосредственно на поверхности воды визуализировали при помощи брjостеровского микроскопа *BAM-300 (KSV, Финляндия)*. Полученные микрофотографии, соответствующие межфазной

поверхности 100×100 мкм², корректировали геометрически с учетом наблюдения под углом Брюстера (53.1°).

Перед переносом ПЛБ поверхность кремниевых подложек очищали в нагретой до 70°C смеси воды с перекисью водорода (30%) и аммиаком (35%) в соотношении 10 : 2 : 1 в течение 10 минут. Затем подложки промывали и оставляли в сосуде с водой в ультразвуковой ванне также в течение 10 минут. После этого подложки сушили в потоке газообразного азота для быстрого удаления воды с их поверхности. Для слюдяных подложек получали свежие сколы непосредственно перед переносом пленок ЛБ.

Поверхностную морфологию пленок на твердых подложках исследовали методом сканирующей зондовой микроскопии в полуконтактном режиме с использованием микроскопа *Multimode-8* (Veeco, США) с контроллером *Nanoscope V*.

Метод полива вращающейся подложки

В Главе 6 получали также пленки ряда производных олиготиофена методом вращающейся подложки – кремниевые вейферы предварительно очищали ультразвуком в изопропанолу в течение пяти минут, затем сушили в потоке воздуха и активировали ультрафиолетовым излучением в потоке молекулярного кислорода в течение 12 мин. В результате контактный угол воды на поверхности подложки не превышал 5° . Растворы в толуоле концентрацией 1 г/л готовили в гловбоксе с целью минимизации влияния паров воды на стабильность материала. После этого их фильтровали через фильтр с диаметром пор 200 нм и разводили до требуемой концентрации. Виалы вынимали из гловбокса, запечатывали и хранили при 40°C . Полив вращающейся подложки осуществляли в два этапа: на первой стадии скорость вращения подложки оптимизировали для обеспечения наилучшего покрытия подложки раствором концентрации 0.9 г/л. На второй стадии скорость вращения была постоянной (700 мин^{-1}), а концентрацию раствора варьировали в диапазоне $0.2 \div 0.9$ г/л.

Спектральные исследования

Спектры отражения-поглощения УФ–*vis* соединений **XLIX** и **L** получали с помощью оптоволоконного спектрометра *AvaSpec-2048-2 (Avantes)* при нормальном угле падения [218]. Их флуоресцентные эмиссионные спектры получали, используя тот же спектрометр и светодиодный источник света при угле падения пучка света на поверхность воды 45°. Ширина эмиссионной линии спектрофлуориметра составляла 5 нм, а сверхмощный светодиодный источник *FYL-3014UBC (470 нм)* использовали без фильтра.

УФ–*vis* спектры пленок ЛБ на кварцевых подложках регистрировали в диапазоне 190÷900 нм с помощью спектрофотометра *UV-2450 PC (Shimadzu)*. Постоянные эмиссионные спектры пленок ЛБ регистрировали спектрофотометром *Fluoromax (Jobin Yvon, Франция)* в перпендикулярной конфигурации возбуждающего пучка относительно направления регистрации люминесценции. Во избежание отражения возбуждающего пучка пластинки с монослоями вращали на –45°, чтобы возбуждающий пучок отражался в противоположном детектору направлении.

Оптическая поляризационная микроскопия

Микрофотографии образцов, в том числе в скрещенных поляроидах, получали с помощью интерференционного микроскопа “*Carl Zeiss Axioskop*” в режиме темного поля на просвет, планполуапохроматический объектив 10X, апертурой 0.22 и рабочим расстоянием 12.0 мм. Использовали также объективы 20X и 50X. Температурные исследования проводили в приставке *Linkam*, продуваемой азотом для уменьшения скорости деградации образцов при высокой температуре.

Дифференциальная оптическая интенсивметрия

Общее количество материала, перешедшего в кристаллическую фазу, может быть рассчитано из изменения во времени интенсивности света на изотермических графиках кристаллизации при различных температурах:

$$\alpha(t) = \frac{I_{\infty} - I_t}{I_{\infty} - I_0} \quad (4)$$

где I_{∞} и I_0 - интенсивности света, пропущенного через скрещенные поляризаторы с пленкой в конце и начале эксперимента соответственно [219-221].

Молекулярное моделирование

Молекулярное моделирование всех исследованных соединений проводили в программе *Accelrys Materials Studio* с использованием двух наборов потенциалов, позволяющих принимать во внимание нековалентные взаимодействия ароматических групп соседних молекул в супрамолекулярном агрегате (монослое): *COMPASS* (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) и *UFF* (Universal Force Field). Набор потенциалов *COMPASS* позволяет как рассчитывать форму отдельных молекул, так и минимизировать потенциальную энергию взаимодействия в блочном состоянии для органических, полимерных и ряда неорганических соединений [222-224]. С его помощью можно также параметризовать частичные заряды и валентности отдельных атомов *ab initio* с последующей оптимизацией системы. Для проверки полученных результатов использовали также набор потенциалов *UFF*, позволяющий проводить расчет геометрии широкого класса органических молекул [225-227].

Измерения макроскопической плотности

Макроскопическую плотность ориентированных образцов в Главе 2 определяли флотационным методом (погрешность 0.002 г/см³). Из измеренной плотности и значения периода идентичности в упорядоченной колончатой фазе рассчитывали количество мономерных звеньев, приходящихся на период.

В Главе 6 плотность образцов измеряли также флотационным методом в растворах иодида калия с точностью 0.01 г/см³.

Распределение электронной плотности

Важную информацию о механизме самосборки, ее движущих силах и особенностях структурных переходов в самоорганизующихся системах можно получить из РЭП, рассчитанного из соотношения интенсивности рефлексов. Согласно общей теории дифракции [228], в кристаллической решетке электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ может быть представлена, как периодическая функция координат в виде ряда Фурье. Коэффициенты этого ряда являются структурными факторами F_{hkl} индивидуальных рефлексов. В общем случае можно записать:

$$\Delta\rho \equiv \rho(\mathbf{r}) - \rho_0 \sim \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (5)$$

здесь ρ_0 – средняя электронная плотность, x, y, z – координаты точки элементарной ячейки, измеряемые в долях ее параметра. Фазовые множители для каждого слагаемого в этом выражении – мнимые числа, поэтому восстановление распределения электронной плотности для произвольной кристаллической решетки не представляется возможным. Однако существует ряд важных частных случаев, когда мнимая часть всех слагаемых в сумме (5) равна нулю. В этом случае выбор фазы для фазового множителя сводится к определению его знака (знак “плюс” относится к фазе (hkl) , равной нулю, а “минус” – к фазе, равной π). Например, для центрально симметричной ячейки [8,228]

$$\Delta\rho \sim \sum_{hkl} (\pm) |F_{hkl}| \cdot \cos[2\pi(hx + ky + lz)] \quad (6)$$

Другой важный случай – цилиндрически симметричные системы. В цилиндрических координатах распределение электронной плотности имеет вид [229]:

$$\rho(r, \psi, z) = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} F(R, \Psi, Z) \cdot \exp(-2\pi(Rr \cdot \cos(\psi - \Psi) + Zz)) \cdot R dR d\Psi dZ \quad (7)$$

В предположении цилиндрической симметрии

$$\Delta\rho \sim 2\pi \sum_i (\pm) |F((R_i))| \cdot J_0(2\pi R_i r) \cdot R_i \Delta R_i \quad (8)$$

где J_0 – функция Бесселя нулевого порядка, i – порядковый номер рефлекса, а ΔR_i – его интегральная полуширина.

Для f использованных рефлексов существует 2^f возможных комбинаций знаков фаз. Корректное определение фазы каждого из наблюдаемых рефлексов является отдельной структурной задачей, однозначное решение которой возможно лишь при применении совокупности различных методов. Один из наиболее часто используемых критериев правильного выбора комбинации фазовых множителей – минимум величины четвертого момента средней флуктуации электронной плотности [30]:

$$\langle (\Delta\rho(\mathbf{r}))^4 \rangle \sim \frac{1}{V} \cdot \int \left(\frac{\rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle}{\sqrt{\rho^2(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle^2}} \right)^4 dV \quad (9)$$

где V – объем элементарной ячейки,

Другой способ выбора фазовых множителей – построение гистограмм электронной плотности, и их сравнение с теоретическим распределением электронной плотности в материале. Применение этой методики для определения структуры кубических мезофаз, образованных дендронами на основе галловой кислоты, подробно описано ранее [8]. Ей также будет уделено внимание далее при определении структуры дендронов с частично фторированными алкильными окончаниями. Отметим, что применение комплекса указанных методик дает надежные результаты при относительно большом (больше четырех) количестве используемых рефлексов. Поэтому

весьма важным является сравнение полученных карт РЭП с результатами молекулярного моделирования, показывающего возможность той или иной упаковки вещества при известной его плотности и форме надмолекулярных агрегатов.

Восстановление формы частиц в растворе методом рентгеновского рассеяния

Общая теория

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения – дифракционный метод, который широко используется для изучения надмолекулярной структуры вещества. В малоугловом рассеянии, как правило, применяют излучение в интервале длин волн до 2 Å. Поскольку характерные размеры надмолекулярных агрегатов обычно имеют порядок десятков – сотен ангстрем, для исследования надмолекулярной структуры оказывается достаточным регистрировать дифракционную картину в области малых углов рассеяния, откуда и получил название сам метод. Важнейшей особенностью метода малоуглового рассеяния является возможность анализа внутренней структуры разупорядоченных систем, и зачастую его применение – единственный способ получения прямой структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей плотности коллоидного размера (порядка $10^{-7} \div 10^{-4}$ см).

Рассмотрим вначале общие положения теории упругого рассеяния излучения веществом. Пусть плоская монохроматическая волна $A_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r})$ падает на рассеивающий центр O , который под действием излучения становится источником сферической волны. Тогда в точке наблюдения L результирующая волна имеет вид [230]:

$$A_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) + \frac{A_0 b}{r} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

(10)

где k_0 и k – волновые векторы падающей и рассеянной волн, $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ – длина волны, r – вектор, соединяющий точку L с рассеивающим центром O . Длина рассеяния b , имеющая размерность длины, определяет взаимодействие падающей волны с центром O . Рассеивающую способность произвольного скопления вещества при их облучении можно характеризовать рассеивающей плотностью $\varphi(r)$ – скалярным полем, заданным в ограниченной области пространства. Для рентгеновских лучей $\varphi(r)$ – плотность распределения электронного заряда (электронная плотность).

Взаимодействие волны с веществом можно представить себе следующим образом. Волна взаимодействует со всеми ядрами и электронами, которые становятся источниками сферических волн. Суперпозиция этих волн представляет собой первое приближение к реальному рассеянию. Рассеянная волна в свою очередь рассеивается на всех центрах, давая совместно с первичным рассеянием второе приближение. При не очень сильном взаимодействии первичной волны с отдельными центрами последовательные приближения сходятся к некоторой результирующей волне. Отметим, что вычисления этих приближений очень громоздки, и поэтому, как правило, стараются ограничиться первым приближением, что допустимо, если взаимодействие достаточно мало [231].

Расчет рассеянной волны как многократной суперпозиции сферических волн основан на теории возмущений. Волна $\psi(r)$, рассеянная полем $\varphi(r)$, дается решением волнового уравнения

$$[\Delta + k_0^2 + v\varphi(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0 \quad (11)$$

где Δ - оператор Лапласа, v - параметр, характеризующий силу взаимодействия первичной волны с веществом. Решение этого уравнения ищут в виде степенного ряда по v . В случае, когда можно ограничиться первым приближением, амплитуда в точке L будет состоять из двух слагаемых:

$$\begin{aligned}
\psi^{(0)}(\vec{r}) + \psi^{(1)}(\vec{r}) &= A_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \\
&+ \frac{A_0 v}{4\pi} \int \frac{\exp\left(i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\right)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi(\vec{r}') \exp\left(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}'\right) d\vec{r}'
\end{aligned} \tag{12}$$

В случае дифракции Фраунгофера, когда точка наблюдения L находится в таком отдалении от объекта, что $|\vec{r} - \vec{r}'|$ много больше линейных размеров области задания $\varphi(\mathbf{r})$, асимптотическое выражение для волны рассеяния имеет вид:

$$\begin{aligned}
\psi^{(0)}(\vec{r}) + \psi^{(1)}(\vec{r}) &= A_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) + \frac{A_0 v}{4\pi r} \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \int \varphi(\vec{r}') \exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}') d\vec{r}'
\end{aligned} \tag{13}$$

где $\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0$ – вектор рассеяния.

Сравнивая выражения (10) и (13), мы видим, что для плотности рассеяния функция

$$f(\vec{s}) = \frac{v}{4\pi} \int \varphi(\vec{r}') \exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' \tag{14}$$

играет ту же роль, что и коэффициент b для точечного центра, то есть $f(\mathbf{s})$ является амплитудой упругого рассеяния на скалярном поле $\varphi(\mathbf{r})$. Решение обратной задачи – нахождения $\varphi(\mathbf{r})$ при известной функции $f(\mathbf{s})$ – дается обратным преобразованием

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2 v} \int f(\vec{s}) \exp(-i\vec{s} \cdot \vec{r}) \tag{15}$$

Таким образом, преобразования Фурье лежат в основе расчетов и амплитуд рассеяния по заданной системе рассеивающих центров и плотности поля рассеяния по заданной амплитуде рассеяния (если выполнены условия первого борновского приближения). Часто для симметричности преобразований Фурье вместо вектора s используется $\mathbf{q} = s/2\pi$.

Учитывая свойства интегралов Фурье, можно получить несколько важных выводов. Так, функция $P(\mathbf{r})$ – Фурье-трансформант интенсивности рассеяния, называемая также автокорреляционной функцией или функцией Паттерсона [229], есть самосвертка плотности рассеяния:

$$P(\vec{\mathbf{r}}) = F^{-1}[f(\vec{\mathbf{q}})^2] = F^{-1}[f(\vec{\mathbf{q}}) \cdot f^*(\vec{\mathbf{q}})] = \varphi(\vec{\mathbf{r}}) * \varphi(-\vec{\mathbf{r}}) = \int \varphi(\vec{\mathbf{u}})\varphi(\vec{\mathbf{u}} + \vec{\mathbf{r}})d\vec{\mathbf{u}} \quad (16)$$

то есть

$$\begin{aligned} P(\vec{\mathbf{r}}) &= \int I(\vec{\mathbf{q}}) \exp(-2\pi i \cdot \vec{\mathbf{q}}\vec{\mathbf{r}})d\vec{\mathbf{q}} \\ I(\vec{\mathbf{q}}) &= \int P(\vec{\mathbf{r}}) \exp(+2\pi i \cdot \vec{\mathbf{q}}\vec{\mathbf{r}})d\vec{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (17)$$

Далее, согласно теореме Парсеваля [232],

$$\int I(\vec{\mathbf{q}})d\vec{\mathbf{q}} = \int \varphi^2(\vec{\mathbf{r}})d\vec{\mathbf{r}} \quad (18)$$

то есть суммарная интенсивность рассеяния определяется исключительно количеством рассеивающей материи.

В нашей работе метод рентгеновской дифракции под малыми углами применялся для исследования двух принципиально разных проблем: изучения супрамолекулярного упорядочения вещества в конденсированном состоянии (определение межплоскостных расстояний в кристаллической фазе, типа и симметрии кристаллической решетки, текстуры материала, расчет

распределения электронной плотности в материале) и решения одночастичной задачи (форма и внутреннее строение надмолекулярного агрегата в растворе).

Периодические структуры

В случае кристаллического упорядочения материала периодичность функции распределения электронной плотности приводит к тому, что амплитуда рассеяния $A(\mathbf{q})$ отлична от нуля только при определенных значениях вектора \mathbf{q} , а именно при

$$\vec{\mathbf{q}} = \vec{\mathbf{H}}_{hkl} = h\vec{\mathbf{a}}^* + k\vec{\mathbf{b}}^* + l\vec{\mathbf{c}}^* \quad (19)$$

где

$$\vec{\mathbf{a}}^* = \frac{[\vec{\mathbf{b}} \times \vec{\mathbf{c}}]}{\Omega}; \quad \vec{\mathbf{b}}^* = \frac{[\vec{\mathbf{c}} \times \vec{\mathbf{a}}]}{\Omega}; \quad \vec{\mathbf{c}}^* = \frac{[\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}}]}{\Omega} \quad (20)$$

h, k, l – целые числа, Ω – объем элементарной ячейки. Амплитуда рассеяния представляет собой дискретный набор

$$A(\vec{\mathbf{q}}) = \sum_{hkl} F_{hkl} \delta(\vec{\mathbf{q}} - \vec{\mathbf{H}}_{hkl}), \quad F_{hkl} = \frac{1}{\Omega} \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) \exp(2\pi i \cdot \vec{\mathbf{r}} \vec{\mathbf{H}}_{hkl}) d\vec{\mathbf{r}} \quad (21)$$

Потеря периодичности вдоль одной из осей (двумерная решетка), например, c , приводит к наличию лишь экваториальных рефлексов $hk0$, а для одномерно-периодических систем с параметром c картина рассеяния представляет собой совокупность слоевых линий, отстоящих друг от друга на $1/c$, причем вдоль слоевых линий из-за отсутствия периодичности в двух направлениях амплитуда рассеяния будет непрерывной функцией.

Дисперсные системы

Результаты предыдущего параграфа показывают, что при понижении упорядоченности в строении исследуемого объекта уменьшаются возможности интерпретации соответствующей дифракционной картины. Пространственное разрешение, которого можно добиться при исследовании

объектов с низкой упорядоченностью, как правило, существенно хуже, чем размеры атомов и межатомные расстояния. Поэтому если при исследовании кристаллической структуры требуется получить как можно более широкое дифракционное поле (рассеяние как под большими, так и под малыми углами), то, изучая разупорядоченные системы, во многих случаях можно ограничиться областью достаточно малых векторов рассеяния.

При исследовании таких объектов в дифракционном эксперименте измеряется некоторая усредненная интенсивность рассеяния, которая является функцией макроскопического состояния системы. Поэтому и способ описания состояния системы должен использовать некоторую статистическую функцию распределения атомов в объекте. Пусть исследуемая система состоит из N идентичных частиц с форм-фактором $f(\mathbf{s})$. Интенсивность рассеяния таким ансамблем (с учетом усреднения) есть:

$$\langle I(\vec{\mathbf{s}}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N f_i^2(\vec{\mathbf{s}}) \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j} f_i(\vec{\mathbf{s}}) f_j(\vec{\mathbf{s}}) \cdot \cos(\vec{\mathbf{s}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_{ij}) \right\rangle \quad (22)$$

$$\langle I(\vec{\mathbf{s}}) \rangle = \langle N \rangle \langle f^2(\vec{\mathbf{s}}) \rangle + \langle f(\vec{\mathbf{s}}) \rangle^2 \left\langle \sum_{i \neq j} \cos(\vec{\mathbf{s}} \cdot \vec{\mathbf{r}}_{ij}) \right\rangle \quad (23)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Для изотропной системы введем функцию вероятности p_{ij} , которая дает вероятность найти частицу в объеме dv_i , положение которого дается вектором \mathbf{r}_i и одновременно другую частицу в объеме dv_j , соответствующем вектору \mathbf{r}_j . Учитывая также, что

$$\langle \cos(\vec{\mathbf{s}} \cdot \vec{\mathbf{r}}) \rangle = \frac{\sin(sr)}{sr} \quad (24)$$

и вводя из соображений нормировки функцию

$$P_{ij} = \frac{p_{ij}}{V_1^2}$$

где V_1 – средний объем, приходящийся на одну частицу, получаем

$$\langle I(\vec{s}) \rangle = \langle N \rangle \langle f^2(\vec{s}) \rangle + \langle f(\vec{s}) \rangle^2 \iint_{V_0} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \cdot \frac{dv_i}{V_1} \cdot \frac{dv_j}{V_1} + \langle f(\vec{s}) \rangle^2 \iint_{V_0} [1 - P(r_{ij})] \cdot \frac{dv_i}{V_1} \cdot \frac{dv_j}{V_1} \quad (25)$$

Нетрудно заметить, что первый интеграл в правой части этого выражения соответствует рассеянию “частицей” с объемом, равным объему V_0 всего ансамбля, и постоянной плотностью. В реальных экспериментах этот вклад не наблюдается, так как обычно $s > 2\pi/D_0$ ($D_0 \sim V_0^{1/3}$). Из-за отсутствия дальнего порядка в системе и, соответственно, практически независимого расположения частиц, второй интеграл в (25) равен

$$\int_{V_0} \frac{dv_j}{V_1} \int_{V_0} [1 - P(r_{ij})] \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \frac{dv_i}{V_1} \approx \langle N \rangle \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot \frac{4\pi r^2}{V_1} dr \quad (26)$$

Таким образом, для всех $s > 2\pi/D_0$ интенсивность рассеяния однородным изотропным раствором частиц состоит, в общем случае, из двух слагаемых, первое из которых отвечает независимому рассеянию частицами, а второй обусловлен наличием межчастичной интерференции:

$$I(s) = \langle N \rangle \langle F^2(s) \rangle - \langle F(s) \rangle^2 \frac{\langle N \rangle^2}{V} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (27)$$

Наиболее благоприятным для изучения строения частиц в растворе является случай сильно разбавленных растворов, когда средний объем образца, приходящийся на одну частицу, существенно превышает ее собственный объем. Тогда вторым членом можно пренебречь, и

$$I(s) = \langle N \rangle \langle F^2(s) \rangle \quad (28)$$

Этот классический результат означает, что в случае рассеяния разбавленным раствором идентичных частиц интенсивность малоуглового рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей. Это открывает возможности изучения как формы, так и внутреннего строения исследуемых частиц.

При возрастании концентрации межчастичная интерференция начинает оказывать влияние на форму кривой рассеяния. Качественное описание интерференционных эффектов состоит в следующем: во-первых, эти эффекты возрастают с ростом концентрации; во-вторых, они значимы в основном для самых малых углов рассеяния, ибо функция $\sin(sr)$ при росте s становится быстро осциллирующей по сравнению с $P(r, V_1)$, и, следовательно, интеграл в выражении (27) быстро стремится к нулю; в-третьих, они приводят к уменьшению наблюдаемой интенсивности рассеяния, ибо $P(r, V_1)$ не больше единицы. При исследовании растворов промежуточной концентрации стремятся, как правило, нивелировать влияние интерференции, проводя серии измерений на образцах с разной концентрацией частиц с последующей экстраполяцией результатов на “нулевую” концентрацию.

Введем также несколько новых функций, удобных для исследования структурных характеристик рассеивающего объекта в виде системы идентичных частиц. Запишем формулу (17) в сферических координатах:

$$I(s) = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{4\pi} P(r) d\omega \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} \cos(\vec{s} \cdot \vec{r}) d\Omega \quad (29)$$

Учитывая (24), получаем

$$I(s) = 4\pi \int_0^{\infty} \gamma(r) \frac{\sin(sr)}{sr} r^2 dr \quad (30)$$

$$\gamma(r) = \langle \rho(r) * \rho(-r) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} I(s) \frac{\sin(sr)}{sr} s^2 ds \quad (31)$$

$\gamma(r)$ – усредненная самосвертка плотности – так называемая корреляционная функция частицы [233], которая вместе с получаемой из нее функцией распределения по расстояниям $p(r) = r^2\gamma(r)$ связана как с геометрией частицы (они количественно описывают набор отрезков, соединяющих элементы объема частицы), так и с распределением внутричастичных неоднородностей. В частности, $p(r) \equiv 0$ при $r > D$, где D – максимальный размер частицы, а положение ее максимума соответствует минимальному размеру рассеивающего объекта. Кроме того, для однородных частиц

$$\gamma(0) = \rho^2 V, \quad \gamma'(0) = -\frac{\rho^2 S}{4}, \quad \gamma''(r) = \frac{1}{\bar{l}} G(r) \quad (32)$$

где ρ, V, S – плотность, объем и площадь поверхности частицы соответственно, $G(r)$ – функция распределения хорд, равная вероятности того, что случайно выбранная хорда имеет длину в интервале от l до $l + dl$,

$$\bar{l} = \int_0^B l \cdot G(l) dl \quad (33)$$

Для плоских частиц оказывается удобной функция $f(r) = p(r)/r$. Точка ее перегиба соответствует еще одному характерному размеру частицы R_{mid} .

Рассмотрим теперь особенности поведения интенсивности рассеяния при больших s . Интегрируя (30) дважды по частям и учитывая, что $\gamma(r \geq D) = 0$, имеем:

$$I(s) = -\frac{8\pi}{s^4} \gamma'(0) + \frac{4\pi}{s^3} D\gamma'(D) \sin(sD) + \frac{4\pi}{s^4} [2\gamma'(D) + D\gamma''(D)] \cdot \cos(sD) - \frac{4\pi}{s^4} \int_0^D [r\gamma(r)]''' \cos(sr) dr \quad (34)$$

Здесь мы полагаем, что функция $r\gamma(r)$ имеет непрерывные производные порядка не ниже второго, а ее третья производная может иметь разрывы. Гладкость корреляционной функции действительно высока, поскольку она получается сферическим усреднением функции Паттерсона, поэтому такое предположение вполне обосновано [234]. Согласно общей теории интегралов Фурье [235] интеграл в правой части (34) убывает, как $\sum_i c_i \cos(sR_i) + O(\frac{1}{s})$, где c_i – постоянные, а R_i – точки разрывов функции $[r\gamma(r)]'''$ на интервале $(0, D)$. Поэтому выражение (34) можно переписать в виде

$$I(s) = -\frac{8\pi}{s^4} \gamma'(0) + \frac{A \cdot \sin(sD)}{s^3} + \frac{B \cdot \cos(sD)}{s^4} + \frac{1}{s^4} \sum_i c_i \cos(sR_i) + O\left(\frac{1}{s^5}\right) \quad (35)$$

Все члены порядка s^{-3} и s^{-4} , кроме первого, носят осциллирующий характер, поэтому главная асимптотика убывания интенсивности рассеяния при больших s определяется как

$$I(s) \approx -\frac{8\pi}{s^4} \gamma'(0) \quad (36)$$

Для однородной по плотности частицы, согласно (32) [233,236]

$$I(s) = \frac{2\pi}{s^4} \rho^2 S \quad (37)$$

В общем случае, экспериментально определяемая интенсивность рассеяния спадает с увеличением координаты рассеяния как некоторая ее степень, отклоняясь, в общем случае, от закона Порода. Показатель степени в законе спада $I \sim s^{-\alpha}$ связан с фрактальной размерностью d объекта, которая для масс-фракталов есть показатель скейлинговой зависимости массы объекта от его линейного размера, а для поверхностного – площади поверхности от

линейного размера. Для масс-фракталов $d_f = \alpha$, а для поверхностных фракталов $d_s = 6 - \alpha$. Таким образом, если $1 < \alpha < 3$, это свидетельствует о том, что рассеивающий объект – масс-фрактал, если $3 < \alpha < 4$, – поверхностный фрактал, $\alpha > 4$ говорит о наличии переходного слоя на границе между частицей и средой, в которой она находится [237]. Границы (верхняя и нижняя) выявляемого линейного участка на графике зависимости интенсивности рассеяния от координаты рассеяния в двойных логарифмических координатах $\lg(I) - \lg(s)$ показывают размер области, в которой объект является фракталом.

Для анализа формы частицы сопоставляли полученные размерные параметры и радиус инерции частицы R_g , который несет информацию о распределении рассеивающей материи относительно центра массы частицы:

$$R_g^2 = \frac{1 \int_0^D r^4 \gamma(r) dr}{2 \int_0^D r^2 \gamma(r) dr} = \frac{\int_V \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r}}{\int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (38)$$

Радиус инерции определяли из начальной части кривой рассеяния, которая, вне зависимости от конкретного строения частицы, описывается формулой Гинье:

$$I(s) = I(0) \exp\left(-\frac{s^2 R_g^2}{3}\right) \quad (39)$$

где $I(0)$ – интенсивность рассеяния, экстраполированная на нулевой угол, которая характеризует общее количество рассеивающей материи:

$$I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 \gamma(r) dr = |\rho(\vec{r}) d\vec{r}|^2 \quad (40)$$

Для однородных по плотности частиц из уравнения (40) имеем $I(0) = (\rho V)^2$, поэтому можно записать

$$V = \frac{2\pi^2 I(0)}{Q} = \frac{2\pi^2 I(0)}{Q_0} \quad (41)$$

где

$$Q_0 = \int_0^\infty i(s) s^2 ds, \quad i(s) = \frac{I(s)}{I(0)} \quad (42)$$

соответственно нормированные инвариант Порода и интенсивность рассеяния. Из сравнения (42) с (18) видно, что Q пропорционален полной энергии рассеяния. Тем самым в силу равенства Парсевала он может служить характеристикой полной рассеивающей способности объекта. Для рассеяния частицей имеем

$$Q = 2\pi^2 \gamma(0) = 2\pi^2 \int_V \rho^2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (43)$$

то есть инвариант Порода пропорционален среднеквадратичной флуктуации электронной плотности относительно растворителя. Для определения объема однородных частиц, согласно (41), достаточно знать интенсивность в относительных единицах, поскольку инвариант Q может использоваться для исключения абсолютного значения рассеивающей плотности из расчетных формул. Подставляя (43) в (36), получаем формулу для определения удельной поверхности частицы:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi}{Q_0} \lim [s^4 i(s)] \quad (44)$$

Рассмотрим важный случай рассеяния протяженными в одном измерении (для определенности вдоль оси z) частицами. Пусть эти частицы представляют собой колончатые структуры, в которых распределение электронной плотности в сечении, перпендикулярном оси z , постоянно для любого z : $\rho(x, y, z) = \rho(x, y) \cdot \Pi(z, L)$, где L – длина частицы. Тогда

$$I(s) = A^2(s) = A_0^2(X, Y) \cdot L^2 \cdot \delta^2(Z, L) \quad (45)$$

$$A_0(X, Y) = \iint_{S_c} \rho(x, y) \cdot \exp\{i(xX + yY)\} dx dy \quad (46)$$

Двойное интегрирование проводится по сечению частицы S_c в плоскости xu . Поскольку L велико, то функция $\delta(Z, L)$ близка к $\delta(Z)$, то есть практически вся интенсивность рассеяния сосредоточена вблизи плоскости XU . Поэтому интенсивность малоуглового рассеяния от такого объекта будет определяться двумерным усреднением интенсивности $A_0^2(X, Y)$ с последующим вращением плоскости $Z = 0$. Иными словами, функции $A_0^2(X, Y) \cdot L^2$ и $\delta^2(Z, L)$ можно усреднять независимо. Запишем $\delta(Z, L)$ в виде:

$$\delta(Z, L) = \frac{\sin(\pi L |\vec{q}| t)}{\pi L |\vec{q}| t} = \frac{\sin\left(\frac{Lst}{2}\right)}{\frac{Lst}{2}} \quad (47)$$

где $t = \cos\alpha$, α – угол между вектором рассеяния s и осью Z обратного пространства. Функцию $\delta^2(Z, L)$ необходимо для усреднения проинтегрировать по t . Вообще говоря, верхний предел интегрирования равен единице. Однако, если $s \geq 2\pi/L$, то $\delta^2(Z, L)$ при $t > 1$ пренебрежимо мало, и можно интегрировать по всей числовой оси. Это дает

$$\langle L^2 \delta^2(Z, L) \rangle = \langle F_L^2 \rangle = L^2 \int_0^\infty \frac{\sin\left(\frac{Lst}{2}\right)}{\frac{Lst}{2}} dt = L \frac{\pi}{s} \quad (48)$$

и окончательно

$$I(s) = \langle F_L^2 \rangle A_0^2(X, Y) = L \frac{\pi}{s} I_c(s) \quad (49)$$

Таким образом, для колончатых частиц удастся выделить на кривой рассеяния “фактор длины” $\langle F_L^2 \rangle = L\pi/s$, и интенсивность рассеяния $I_c(s)$, обусловленную структурой частицы в поперечном сечении. Как и для всей частицы, для поперечного сечения можно ввести корреляционную функцию $\gamma_c(r)$ и, действуя аналогично (31) с учетом того, что двумерное усреднение функции $\exp\{i(xX + yY)\}$ дает функцию Бесселя нулевого порядка $J_0(sr)$, получаем:

$$I_c(s) = 2\pi \int_0^d \gamma_c(r) J_0(sr) r dr \quad (50)$$

а для малых s , пользуясь разложением функции Бесселя в ряд Маклорена, имеем:

$$I_c(s) = I_c(0) \exp\left(-\frac{s^2 R_c^2}{2}\right) \quad (51)$$

где I_c характеризует количество рассеивающей материи в поперечном сечении, а R_c – радиус инерции этого сечения.

**Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев:
рентгеновская рефлектометрия и дифракция
в скользящих углах отражения**

Схема рентгеновского эксперимента в скользящих углах отражения

Модификация поверхности тех или иных материалов для придания им особых свойств путем нанесения различных тонкопленочных покрытий является важнейшим приемом современной технологии. Свойства таких покрытий, их эксплуатационные характеристики определяются в первую очередь структурой нанесенных пленок. Поэтому исследование структуры тонкопленочных покрытий, их превращений при изготовлении и дальнейшем использовании является важной научной и практической задачей. Комбинация рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской рефлектометрии в скользящих углах отражения представляет уникальные возможности для достижения этих целей. Общая схема рентгеновского эксперимента в скользящих углах отражения приведена на рис. 5. Электромагнитная волна E_{in} с волновым вектором k_{in} падает на отражающую поверхность под некоторым малым углом α , в результате образуется отраженная волна E_{out} с волновым вектором k_{out} .

Будем вращать плоскость образца относительно ее нормали. Тогда при определенном положении пленки волна E_0 может образовать брегговский угол Θ_d с некоторой атомной плоскостью монослоя, перпендикулярной его поверхности. Результирующая дифрагировавшая волна направлена под некоторым углом β к плоскости образца.

Важно отметить, что дифракция в скользящих углах отражения представляет собой частный случай дифракции Лауэ: если образец, установленный в условиях дифракции Лауэ, повернуть на 90° вокруг вектора обратной решетки, Брегговский угол сохраняется неизменным, а установка соответствует условию дифракции в скользящих углах отражения. Поэтому, как и в случае дифракции Лауэ, для дифракции в скользящих углах характерно

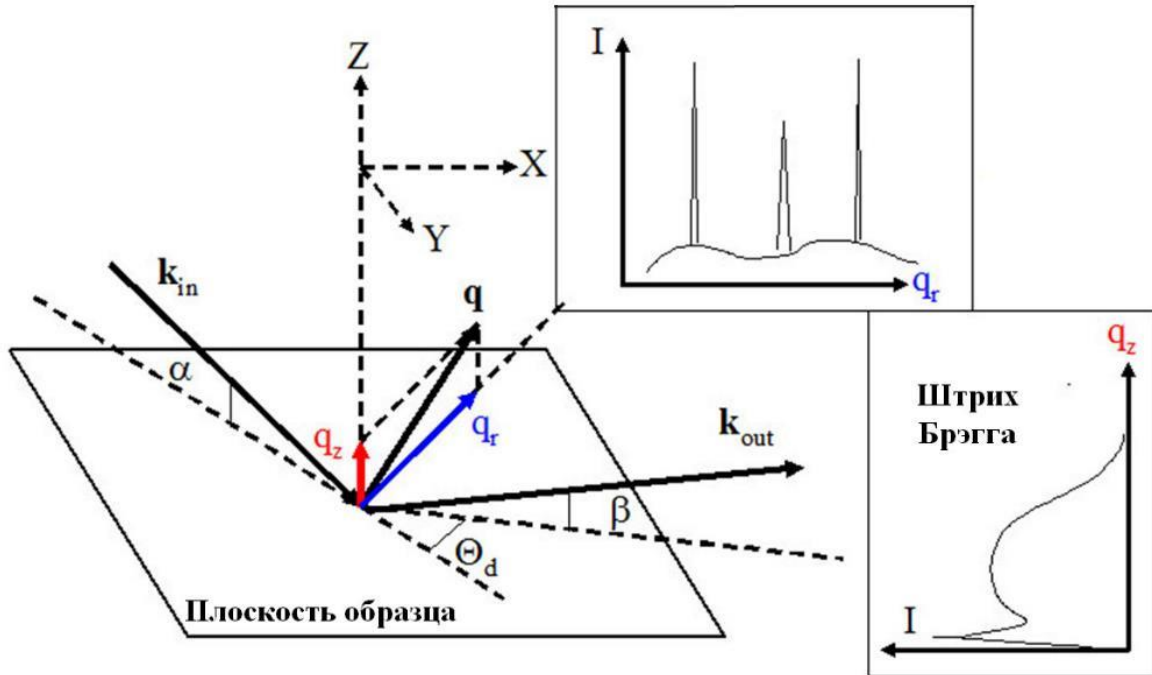


Рисунок 5. Принципиальная схема рентгеновского эксперимента в скользящих углах отражения.

наличие борманновского и антиборманновского волновых полей, в которых электромагнитное излучение испытывает соответственно более слабое и более сильное взаимодействие с кристаллической решеткой. Полученные двумерные картины рассеяния несут важнейшую информацию о двумерной упаковке молекул в поверхностных слоях.

Общая теория рентгеновской рефлектометрии

Рассмотрим кратко общие принципы рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения. Распространение плоской электромагнитной волны с вектором электрической напряженности $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, через среду с коэффициентом преломления $n(\mathbf{r})$, описывается уравнением Гельмгольца

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k^2 n^2(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0$$

(52)

где $k = 2\pi/\lambda$ – модуль волнового вектора \mathbf{k} , и λ – длина волны рентгеновского излучения. В общем случае, коэффициент преломления среды, содержащей в

единице объема N атомов, каждый из которых представляет собой гармонический осциллятор с резонансной частотой ω_j , есть

$$n^2(\mathbf{r}) = 1 + N \frac{e^2}{\varepsilon_0 m_e} \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\omega\eta_j} \quad (53)$$

Здесь ω – частота падающей электромагнитной волны, e и m_e – электрический заряд и масса электрона соответственно, между которыми можно установить связь с помощью выражения для классического радиуса электрона $r_e = e^2 / (4\pi\varepsilon_0 m_e c^2) = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$, η_j – декременты затухания, а f_j амплитуды вынужденных колебаний электронов в отдельных атомах,

$$f_j = f_j^0 + f_j'(E) + i f_j''(E) \quad (54)$$

в которых $f_j'(E)$ и $f_j''(E)$ – дисперсионная и абсорбционная поправки, зависящие от энергии излучения E . В случае рентгеновской части спектра электромагнитных волн $\omega > \omega_j$,

$$n(\mathbf{r}) = 1 - \delta(\mathbf{r}) + i\beta(\mathbf{r}) \quad (55)$$

Для среды, состоящей из Z электронов и характеризующейся распределением электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, дисперсионный и абсорбционный члены в последнем выражении можно представить, как

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f_j'(E)}{Z} \quad (56)$$

$$\beta(\mathbf{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j''(E)}{Z} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu(\mathbf{r}) \quad (57)$$

($\mu(\mathbf{r})$ – линейный коэффициент поглощения). В условиях скользящего отражения, когда волновые векторы падающей и отраженной волны близки друг к другу, можно считать функции f_j^0 не зависящими от \mathbf{k} , и тогда $f_j^0 \approx Z_j$. Таким образом, для однородной среды, не испытывающей значительного резонансного поглощения, выражение для коэффициента преломления значительно упрощается:

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (58)$$

Поскольку $\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \sim 10^{-6} > 0$, коэффициент преломления рентгеновских лучей немного меньше единицы. Поэтому для них характерен эффект полного внутреннего отражения при падении лучей из вакуума или воздуха на поверхность той или иной конденсированной фазы. Значение критического угла легко найти из закона Снеллиуса, полагая угол преломления равным нулю и $n = 1 - \delta$.

$$\alpha_{cr} \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{\rho r_e}{\pi}} \quad (59)$$

Рассмотрим теперь зависимость доли отраженного и преломленного света от угла падения рентгеновского пучка. Будем считать, что идеально гладкая отражающая поверхность расположена в плоскости Oxy , ось Oz перпендикулярна ей. Падающая под скользящим углом α_i плоская электромагнитная волна, в которой вектор электрической напряженности колеблется вдоль оси Oy , определена уравнением $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}) = (0, A, 0) \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r})$, где $\mathbf{k}_i(\mathbf{r}) = k(\cos \alpha_i, 0, -\sin \alpha_i)$. В таком случае отраженная $\mathbf{E}_g(\mathbf{r})$ и преломленная $\mathbf{E}_t(\mathbf{r})$ волны могут быть описаны соотношениями

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_g(\mathbf{r}) &= (0, B, 0) \exp(i\mathbf{k}_g \mathbf{r}), \quad \mathbf{k}_g(\mathbf{r}) = k(\cos \alpha_i, 0, \sin \alpha_i), \\ \mathbf{E}_t(\mathbf{r}) &= (0, C, 0) \exp(i\mathbf{k}_t \mathbf{r}), \quad \mathbf{k}_t(\mathbf{r}) = k(k_{tx}, 0, k_{tz}), \end{aligned}$$

(60)

Величины k_{tx} и k_{tz} связаны с параметрами падающей волны законом преломления Снеллиуса. Кроме того, необходимо учитывать условия непрерывности компонент вектора электрической напряженности на плоскости отражения.

В случае s -поляризации (падающая волна поляризована линейно, и вектор электрической напряженности в ней перпендикулярен плоскости рассеяния xOz , т.е. направлен вдоль оси Oy) отношение амплитуд отраженного r_s и преломленного t_s излучения к амплитуде падающей волны составляют соответственно

$$r_s \equiv \frac{B}{A} = \frac{k_{iz} - k_{tz}}{k_{iz} + k_{tz}}; \quad t_s \equiv \frac{C}{A} = \frac{2k_{iz}}{k_{iz} + k_{tz}}; \quad (61)$$

В случае p -поляризации (падающая волна поляризована линейно, и колебания вектора электрической напряженности происходят в плоскости рассеяния xOz)

$$r_p \equiv \frac{B}{A} = \frac{n^2 k_{iz} - k_{tz}}{n^2 k_{iz} + k_{tz}}; \quad t_p \equiv \frac{C}{A} = \frac{2k_{iz}}{n^2 k_{iz} + k_{tz}}; \quad (62)$$

Поскольку коэффициент преломления любой поверхности близок к единице, различия между двумя рассмотренными случаями весьма малы, и ими можно в дальнейшем пренебречь. Принимая также во внимание, что все углы в режиме скользящего отражения малы, а интенсивность отраженного рентгеновского излучения $R_F = |r|^2$, можно получить

$$R_F = \frac{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \quad (63)$$

где p_+ и p_- - соответственно реальная и мнимая части комплексного угла преломления

$$p_{\pm}^2 = \frac{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_{cr}^2)^2 + 4\beta^2} \pm (\alpha_i^2 - \alpha_{cr}^2)}{2} \quad (64)$$

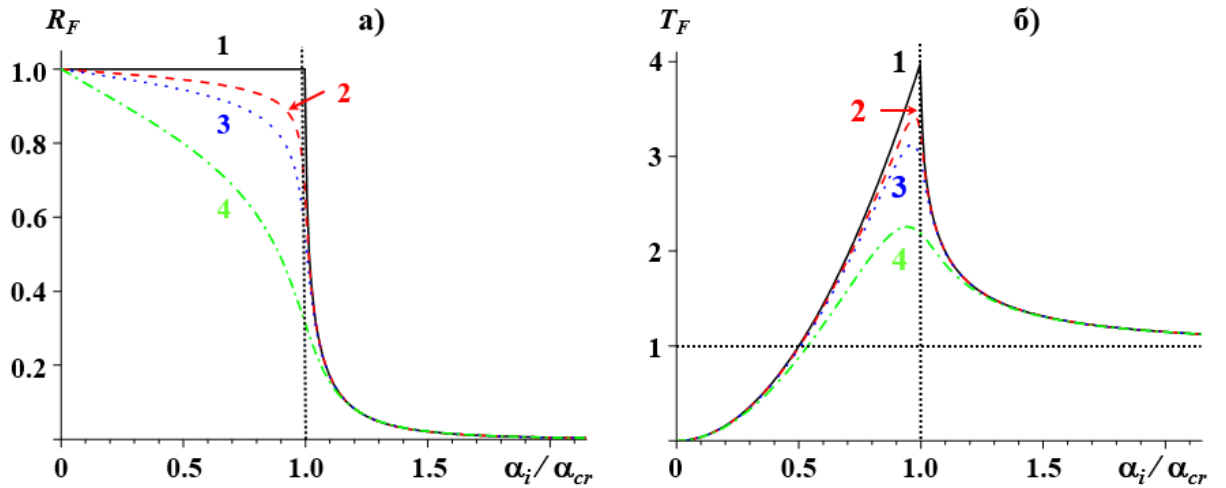


Рисунок 6. Функции отражения и пропускания рентгеновских лучей ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) гладкой поверхностью оксида кремния ($\delta = 7.56 \cdot 10^{-6}$) при различных значениях абсорбционной и дисперсионной составляющей коэффициента преломления: $\beta / \delta = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.2 (4).

Аналогично, интенсивность преломленного пучка T_F есть

$$T_F = |t|^2 = R_F \frac{4\alpha_i^2}{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2} \quad (65)$$

На рис. 6 показаны функции отражения и пропускания рентгеновских лучей ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) гладкой поверхностью оксида кремния ($\delta = 7.56 \cdot 10^{-6}$) при различных значениях абсорбционной и дисперсионной составляющей коэффициента преломления. Видно, что функция R_F резко убывает при $\alpha_i > \alpha_{cr}$ ($R_F \sim (\alpha_i / \alpha_{cr})^{-4}$). Этим обусловлены особенности метода рентгеновской рефлектометрии, связанные с необходимостью детектирования отраженного луча в очень широком диапазоне интенсивностей: изменение угла падения в диапазоне от $0.2 \alpha_{cr}$ до $3.0 \alpha_{cr}$ приводит к падению отражающих свойств поверхности как минимум на шесть порядков.

Кроме того, легко показать, что глубина проникновения рентгеновского пучка в толщу материала также резко зависит от угла падения в области критических углов:

$$D = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_{cr}^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_{cr}^2)}} \quad (66)$$

Показано [238,239], что комбинация функций отражения, поглощения и глубины проникновения рентгеновского пучка приводит к возможности сканирования структуры тонкопленочного материала по толщине, поскольку при заданном угле падения наблюдаемый отклик материала обусловлен отражением от сравнительно узкого слоя на определенной глубине пленки.

Многослойные пленки. Метод Парратта

Другим важным следствием формулы (66) является возможность непосредственного изучения распределения электронной плотности по толщине пленки. Рассмотрим сначала случай материала, состоящего из N идеально гладких слоев, и будем вести отсчет координаты Oz и номера слоя от верхней границы раздела пленки с вакуумом ($z_1 = 0$, $N = 1$). Обозначим толщину j -ого слоя $z_{j-1} - z_j \equiv d_j$, а его коэффициент преломления $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_j$. Пусть \mathbf{k}_{ij} и T_j – волновой вектор и амплитуда рентгеновского пучка, проходящего через j -й слой, а \mathbf{k}_{fj} и R_j – соответственно волновой вектор и амплитуда пучка, отраженного от этого слоя. Как и в случае вывода уравнений (63) и (65), для каждой границы раздела необходимо выполнение условия непрерывности вектора электрической напряженности. Рекурсивная процедура решения полученной системы уравнений была разработана Парраттом [240]:

$$X_j \equiv \frac{R_j}{T_j} = \exp(-2ik_{zj}z_j) \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)} \quad (67)$$

где амплитуда отраженного от j -й поверхности луча определяется выражением (61) и законом преломления. Считая пленку достаточно толстой, можно считать для начала процедуры рекурсии, что для отражения от субстрата $R_{N+1} = 0$. Тогда

$$R_{j+1} = \frac{T_j r_{j+1,j} \exp[-i(k_{z,j+1} + k_{zj})z_j] + R_j \exp[-i(k_{z,j+1} - k_{zj})z_j]}{t_{j+1,j}}$$

$$T_{j+1} = \frac{T_j \exp[i(k_{zj+1} - k_{zj})z_j] + R_j r_{j+1,j} \exp[i(k_{zj+1} + k_{zj})z_j]}{t_{j+1,j}} \quad (68)$$

Характерная рефлектометрическая зависимость (рис. 7) представляет собой спадающую по закону четвертой степени кривую, на которую наложены периодические осцилляции – полосы Киссига (*Kiessig-fringes*) [241], происхождение которых связано с интерференцией рентгеновских лучей, отраженных от двух границ раздела: воздух-материал и материал-подложка. Ширина полос Киссига непосредственно связана с одной из самых важных величин, определяемых методом рентгеновской рефлектометрии – толщиной пленки d :

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \quad (69)$$

где Δq_z – расстояние между двумя соседними минимумами рефлектометрической кривой.

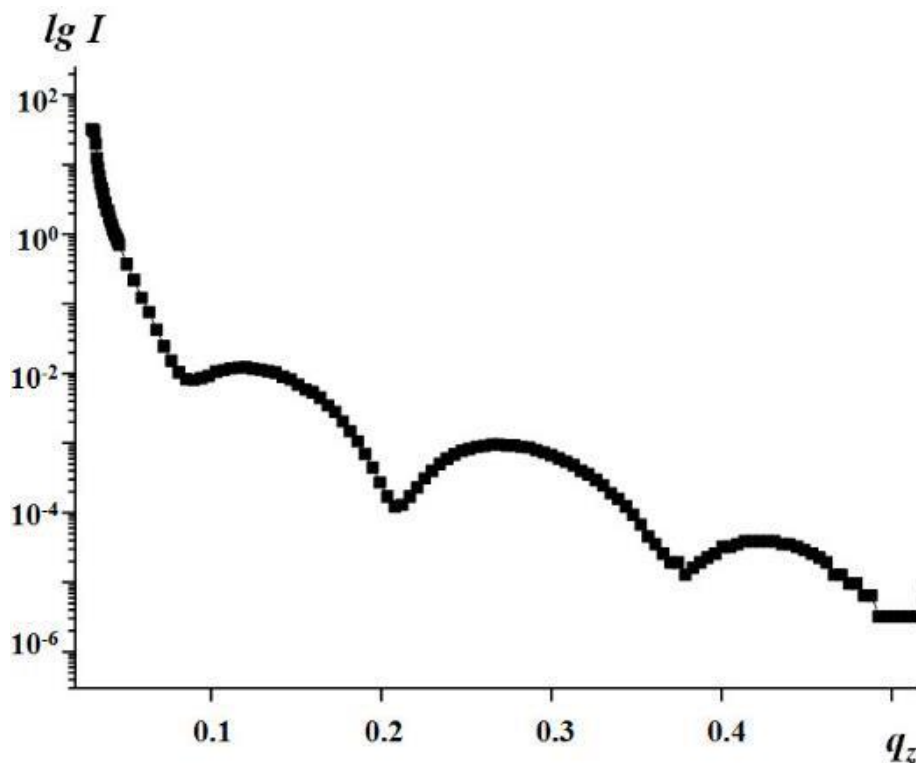


Рисунок 7. Характерная кривая рентгеновской рефлектометрии, полученная для тонких пленок гемицианинового красителя на гладкой подложке оксида кремния.

Шероховатые поверхности

До настоящего времени мы рассматривали идеальный случай гладких границ раздела фаз, в котором коэффициент преломления пленки зависит только от высоты z над поверхностью субстрата. Реальные поверхности всегда в той или иной мере шероховаты, поэтому в общем случае необходимо рассматривать коэффициент преломления, как функцию трех координат $n = n(x, y, z)$. В то же время, метод рентгеновской рефлектометрии предполагает исследование зеркально отраженного пучка, поэтому $q = k_f - k_i = q(z)$ и, соответственно, наблюдаемый отклик системы позволяет определять усредненную вдоль плоскости (x, y) структуру поверхности:

$$n_j(z) = \iint n_j(x, y, z) dy dx \quad (70)$$

Таким образом, каждую шероховатую поверхность можно представить набором идеально гладких поверхностей, находящихся на расстоянии z от соответственной границы раздела. Вводя для таких локальных поверхностей плотность вероятности $P_j(z)$ со средним значением

$$\mu_j = \int z P_j(z) dz \quad (71)$$

и среднеквадратичной шероховатостью

$$\sigma_j^2 = \int (z - \mu_j)^2 P_j(z) dz \quad (72)$$

можно получить Фурье-преобразованием функции $P_j(z)$

$$f_j(k) = \exp(ik\mu_j) \int \exp(-ikz) P_j(z) dz \quad (73)$$

Усреднение уравнений (63) и (65) дает:

$$\begin{aligned}
R_{j+1} &= \frac{T_j \tilde{r}_{j+1,j} \exp[-i(k_{zj+1} + k_{zj})z_j] + R_j \exp[-i(k_{zj+1} - k_{zj})z_j]}{\tilde{t}_{j+1,j}} \\
T_{j+1} &= \frac{T_j \exp[i(k_{zj+1} - k_{zj})z_j] + R_j f_r \cdot \tilde{r}_{j+1,j} \exp[i(k_{zj+1} + k_{zj})z_j]}{f_t \cdot \tilde{t}_{j+1,j}}
\end{aligned}
\tag{74}$$

где соответствующие коэффициенты Френеля $\tilde{r}_{j+1,j}$ и $\tilde{t}_{j+1,j}$ суть

$$\begin{aligned}
\tilde{r}_{j+1,j} &= \frac{f_j(k_{zj+1} + k_{zj})}{f_j(k_{zj+1} - k_{zj})} r_{j+1,j} \\
\tilde{t}_{j+1,j} &= \frac{1}{f_j(k_{zj+1} - k_{zj})} t_{j+1,j}
\end{aligned}
\tag{75}$$

а функции f_r, f_t определены, как

$$\begin{aligned}
f_r &= \frac{f_j(k_{zj+1} - k_{zj})}{f_j(-k_{zj+1} + k_{zj})} \frac{f_j(-k_{zj+1} - k_{zj})}{f_j(k_{zj+1} + k_{zj})} \\
f_t &= \frac{f_j(k_{zj+1} - k_{zj})}{f_j(-k_{zj+1} + k_{zj})}
\end{aligned}
\tag{76}$$

При теоретическом исследовании отражения рентгеновских лучей от сложносоставной пленки необходимо сделать дополнительное предположение о распределении материала (и, соответственно, коэффициента преломления) между j -м и $(j+1)$ -м слоем. Можно принять

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right)
\tag{77}$$

где

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt
\tag{78}$$

и плотность вероятности описывается гауссовым распределением

$$P_j(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}\right)$$

(79)

В результате

$$\begin{aligned}\tilde{r}_{j+1,j} &= r_{j+1,j} \exp(-2k_{zj}k_{zj+1}\sigma_j^2) \\ \tilde{t}_{j+1,j} &= t_{j+1,j} \exp\left(\frac{-(k_{zj} - k_{zj+1})^2\sigma_j^2}{2}\right)\end{aligned}$$

(80)

На основании теории среднего поля было показано [242], что на границе раздела жидкость-пар справедливо гиперболически тангенциальное распределение жидкой фазы:

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \tanh\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{z - z_j}{\sigma_j}\right)$$

(81)

с плотностью вероятности

$$P_j(z) = \frac{\pi}{4\sqrt{3}\sigma_j} \cosh^{-2}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{z}{\sigma_j}\right)$$

(82)

В таком случае модифицированные коэффициенты Френеля суть

$$\begin{aligned}\tilde{r}_{j+1,j} &= r_{j+1,j} \frac{\sinh[\sqrt{3}\sigma_j(k_{zj} - k_{zj+1})]}{\sinh[\sqrt{3}\sigma_j(k_{zj} + k_{zj+1})]} \\ \tilde{t}_{j+1,j} &= t_{j+1,j} \frac{\sinh[\sqrt{3}\sigma_j(k_{zj} - k_{zj+1})]}{\sqrt{3}\sigma_j(k_{zj} - k_{zj+1})}\end{aligned}$$

(83)

Такой же результат справедлив и для границы двух взаимно нерастворимых полимеров [243-247]. Важно отметить, что как для отраженного, так и для преломленного пучка разница интенсивностей, рассчитанных из уравнений (80) и (83), не превышает 5 % при экспериментально допустимых углах падения (вплоть до $\alpha_i = 5\alpha_{cr}$). Кроме того, $|\tilde{r}_{j+1,j}| < |r_{j+1,j}|$, то есть

шероховатость поверхности всегда приводит к уменьшению интенсивности отраженного рентгеновского пучка. Наблюдаемое в реальности снижение интенсивности еще больше за счет эффекта тени – рассеяния отраженного от углубления поверхности на ее выступах.

Методы реконструкции электронной плотности вдоль директора пленки

Ранее нами описан ряд подходов, позволяющих моделировать интенсивность рассеяния от практически любой поверхности. Рассмотрим теперь возможность решения обратной задачи – восстановления структуры тонких пленок из формы рефлектометрической кривой. Введем функцию электронной плотности $\rho(x, y, z)$, характеризующую распределение рассеивающих элементов в пленке. В первом борновском приближении (без учета возможного вторичного рассеяния) можно показать [248-250], что интенсивность отраженного пучка пропорциональна Фурье-трансформанте производной электронной плотности по высоте пленки:

$$R(q_z) = R_F(q_z) \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\rho(z)}{dz} \exp(iq_z z) dz \right|^2 = R_F(q_z) |F(q_z)|^2 \quad (84)$$

где $\rho(z)$ – электронная плотность, усредненная в плоскости, перпендикулярной поверхности пленки, ρ_∞ – средняя электронная плотность образца, $R_F(q_z)$ – френелевская функция отражения поверхности (63), $F(q_z)$ – форм-фактор рассеяния. Таким образом,

$$\rho'(z) = \int F(q_z) \exp(iq_z z) dq_z, \quad (85)$$

$$F(q_z) = |F(q_z)| \exp\{i\varphi(q_z)\} \quad (86)$$

Предположим также, что профиль электронной плотности можно “предугадать” исходя из дополнительных данных, например, из результатов молекулярного моделирования. Важное дополнительное предположение, которое, однако, является тривиальным для любых реальных физических

систем, заключается в том, что функция электронной плотности неотрицательна в любой точке. Кроме того, толщину пленки можно рассчитать, используя уравнения (69) из ширины полос Киссига. Запишем уравнения (85) и (86) для “угаданного” решения $\rho_m(z)$ [251,252]

$$\rho'_m = \int F_m(q_z) \exp(iq_z z) dq_z \quad (87)$$

$$F_m(q_z) = |F_m(q_z)| \exp\{i\varphi_m(q_z)\} \quad (88)$$

В общем случае “угаданная” фаза $\varphi_m(q_z)$ может отличаться от реальной (неизвестной) фазы $\varphi(q_z)$, поэтому

$$\varphi(q_z) = \varphi_m(q_z) + \Delta\varphi(q_z) \quad (89)$$

Комбинируя уравнения (85) – (89), можно получить

$$\rho'(z) = \iint \sqrt{\frac{R(q_z)}{R_m(q_z)}} \exp\{i\Delta\varphi(q_z)\} \rho'_m(z_1) \exp\{iq_z(z - z_1)\} dz_1 dq_z \quad (90)$$

Отметим, что уравнение (90) – точное аналитическое выражение. Для его упрощения и вывода аналитического вида функции $\rho'(z)$ можно, например, предположить, что $\Delta\varphi(q_z) \cong 0$. В некоторых случаях использование такой аппроксимации дает разумные результаты. Рассмотрим, однако, более точное решение, используя понятие гильбертовых фаз [253]. Согласно теореме Титчмарша, если функция $f(z)$ равна нулю в некоторой области, например, $f(z)=0$ при $z < 0$, тогда ее Фурье-образ $g(q)$ – аналитическая функция в верхней части комплексной q -плоскости. По теореме Коши о главных значениях тогда, и действительная и мнимая части функции $g(q)$ – преобразования Гильберта. Примером использования теоремы Титчмарша в физике твердого тела являются соотношения Крамерса-Кронига (56) и (57), определяющие действительную и мнимую части коэффициента преломления вещества.

В рентгеновской рефлектометрии тонкая пленка всегда расположена на подложке, электронную плотность которой можно считать постоянной. Совмещая точку отсчета оси Oz с поверхностью субстрата и направляя саму

ось вверх, в область тонкой плёнки, можно сказать, что производная электронной плотности $\rho'(z)$ равна нулю при $z < 0$. Тогда согласно теореме Титчмарша, форм-фактор рассеяния – аналитическая функция в верхней части q – плоскости, а его действительная и мнимая части – преобразования Гильберта, эквивалентные дисперсионным соотношениям. Кроме того, функция $\ln[F(q_z)]$ также аналитическая кроме точек q_z , в которых форм-фактор рассеяния принимает нулевое значение. Если же $F(q_z) \neq 0$ для всех q_z и $\text{Im}(q_z) > 0$, то гильбертова фаза

$$\varphi_H(q_z) = -\frac{2q_z}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln[|F(q'_z)|/|F(q_z)|]}{q_z'^2 - q_z^2} dq'_z \quad (91)$$

и реальная фаза форм-фактора

$$\varphi(q_z) = \arctan\left(\frac{\text{Im}[F(q_z)]}{\text{Re}[F(q_z)]}\right) \quad (92)$$

совпадают. Таким образом, фазовая проблема при реконструкции профиля электронной плотности сводится к ответу на вопрос, обращается ли в нуль форм-фактор рассеяния в верхней части q – плоскости. В работе [254] представлен простой способ избежания сингулярностей в интеграле (91) при численном анализе рефлектометрических кривых. Можно выделить практически важный класс профилей электронной плотности, для которого всегда выполняется условие $F(q_z) \neq 0$: стопка N слоев постоянной электронной плотности (*multislab model*). В этом случае

$$\rho'(z) = \sum_{m=1}^N \Delta\rho_m \delta(z - z_m) \quad (93)$$

где z_m – высоты границ слоев. При реконструкции электронной плотности из рефлектометрических кривых таких образцов, возможно аналитическое решение уравнения (90) при условии

$$|\Delta\rho_1| > \sum_{m=2}^N |\Delta\rho_m| \quad (94)$$

Таким образом, в качестве “угаданной” фазы $\varphi_m(q_z)$ в общем случае предпочтительно использование гильбертовой фазы $\varphi_{H,m}(q_z)$. Общий алгоритм реконструкции профиля электронной плотности в тонких пленках из рефлектометрических кривых методом “угаданной” фазы включает в себя следующие шаги [252]:

- 1) Получение экспериментальной кривой отражения $R(q_z)$ от образцов с профилем электронной плотности $\rho(z)$. Определить погрешность эксперимента ε .
- 2) Смоделировать “угаданный” профиль $\rho_m(z)$, используя ту или иную априорную информацию о строении слоя.
- 3) Рассчитать рефлектометрическую кривую $R_m(q_z)$ из “угаданного” профиля, используя уравнение (84) или формализм Парратта.
- 4) Определить разницу гильбертовых фаз

$$\Delta\varphi(q_z) = \varphi_H(q_z) - \varphi_{H,m}(q_z) \quad (95)$$

где

$$\Delta\varphi(q_z) = \frac{q_z}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln\left[\frac{R_m(q'_z)R(q_z)}{R_m(q_z)R(q'_z)}\right]}{q_z'^2 - q_z^2} dq'_z \quad (96)$$

- 5) Рассчитать профиль электронной плотности $\rho_{m+1}(z)$, используя уравнение (90):

$$\rho_{m+1}(z) = \int_{-\infty}^z \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{R(q_z)}{R_m(q_z)}} \exp\{i\Delta\varphi(q_z)\} \rho'_m(z_1) \exp\{iq_z(z - z_1)\} dq_z dz_1 dz_2 \quad (97)$$

- 6) Получить новую рефлектометрическую кривую $R_{m+1}(q_z)$ из рассчитанного профиля электронной плотности $\rho_{m+1}(z)$.

7) Если невязка рассчитанной кривой отражения $R_{m+1}(q_z)$ и экспериментальной зависимости $R(q_z)$ меньше погрешности измерений, то $\rho_{m+1}(z) = \rho(z)$. В обратном случае принять $\rho_{m+1}(z)$ за новый “угаданный” профиль и перейти к пункту 4).

На сегодняшний день существует много программных комплексов, позволяющих численно реализовать указанную выше процедуру. В настоящей работе полученные рефлектометрические данные анализировали с использованием пакета *StochFit*. Кроме того, полученные непрерывные функции распределения электронной плотности $\rho = 2\pi\delta/\lambda^2\gamma_e$ (γ_e – классический радиус электрон, равный $2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$, а δ – коэффициент дисперсии) были представлены в виде трех зон различной толщины d с постоянной электронной плотностью внутри каждой из них, разделенных поверхностями различной шероховатости R .

ГЛАВА 1. ДВУМЕРНЫЕ КОЛОНЧАТЫЕ ФАЗЫ – САМОСБОРКА ЖЕСТКИХ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Для моделирования процессов самосборки вируса табачной мозаики в лаборатории В. Перчека были синтезированы соединения на основе производных галловой кислоты, имеющие жесткие секторообразные фрагменты в боковых цепях [120-122]. С начала 1990-х годов были проведены систематические исследования представленного класса соединений [123-126].

Оказалось, что некоторые представители этого класса соединений проявляли способность к самосборке в надмолекулярные цилиндры, которые в свою очередь в блочном состоянии были организованы либо в двухмерную упорядоченную ϕ_{oh} , либо в неупорядоченную колончатую ЖК – фазу ϕ_h . При этом для первой фазы было характерно упорядочение лишь внутри каждого отдельного цилиндра при отсутствии корреляции между соседними колоннами. Внутренняя структура цилиндров с характерными наклоненными мезо генными группами (структура типа елочки) определялась прежде всего взаимодействием между этими группами. По мере повышения температуры в синтезированных соединениях наблюдали два “фазовых” перехода: разупорядочение в колоннах и их последующее плавление. Было установлено, что температура перехода порядок – беспорядок, температура изотропизации и в целом способность изученных макрономеров и полимеров с массивными секторообразными боковыми группами образовывать колончатую фазу является деликатной функцией химического строения мономера, а именно длины и химической структуры спейсера, мезогенной группы и алкильного окончания. Результаты исследования особенностей самоорганизации в блочном состоянии полиметакрилатов с массивными боковыми заместителями различного химического строения и его макрономеров представлены ниже.

1.1. Температурное поведение самоорганизующихся систем на основе полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями и их макромономеров

1.1.1. Анализ теплофизического поведения исследуемых полимеров и их модельных соединений

Методом ДСК и оптической поляризационной микроскопии было изучено температурное поведение полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их макромономеров. Оказалось, что исследованные соединения характеризуются наличием, как правило, двух фазовых переходов. Методом ДСК и оптической поляризационной микроскопии было исследовано температурное поведение полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их макромономеров. Оказалось, что исследованные соединения характеризуются наличием, как правило, двух фазовых переходов.

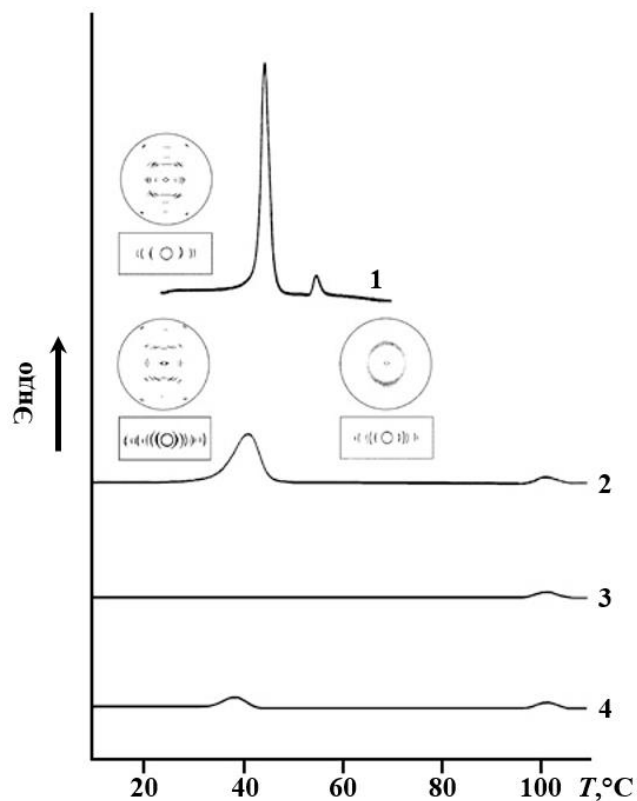


Рисунок 8. Термограммы нагревания ориентированных образцов соединений V (1) и III (2). Кривые 3 и 4 – термограммы второго нагревания образца III непосредственно после первого цикла и после длительного отжига (5°C в течение двух суток), соответственно. На вставках – схемы большеугловых (вверху) и малоугловых (внизу) рентгенограмм при соответствующих температурах.

На рис. 8 представлены характерные термограммы нагревания образцов **III** и **V**. На термограммах исходных волокон отчетливо видны два эндотермических пика. Первый пик, имеющий больший тепловой эффект, наблюдается при 42°C как для полимера, так и для его низкомолекулярного аналога. Температура второго, менее выраженного эндотермического пика, составляет 95°C для образцов **III** и 54°C для **V**. Как видно из таблицы 1, и для пары веществ **I** / **II** температуры первого перехода также равны.

На основании данных оптической поляризационной микроскопии был сделан вывод, что наблюдаемый первый эндотермический пик во всех исследованных образцах (за исключением соединения **VIII**) соответствует переходу в колончатую ЖК – фазу ϕ_n , а второй – изотропизации образца [88,255,256]. О потере трехмерного порядка в материале, а также об изотропизации образцов при более высоких температурах свидетельствуют также рентгенографические данные, представленные ниже.

На кривой охлаждения расплава полимера наблюдается лишь один переход из изотропной в ЖК - фазу, частичное восстановление первоначального трехмерного порядка происходит лишь после отжига в течение нескольких суток при 5°C. Подобная необратимость наблюдается и при охлаждении образца **I**. В то же время расплав низкомолекулярного аналога быстро восстанавливает упорядоченную структуру цилиндров, что, вероятно, определяется отсутствием полимерной цепи, резко ограничивающей релаксационные процессы в материале. Сопоставление данных ДСК, представленных в таблице 1, позволяет сделать ряд важных выводов.

Первый переход связан с нарушением трехмерного порядка в материале. Так как его температура одинакова во всех парах полимер – модель, можно заключить, что это упорядочение определяется взаимодействием между мезогенными группами боковых заместителей. Большой тепловой эффект первого фазового перехода в низкомолекулярных аналогах свидетельствует о лучшей упорядоченности внутри цилиндров по сравнению с

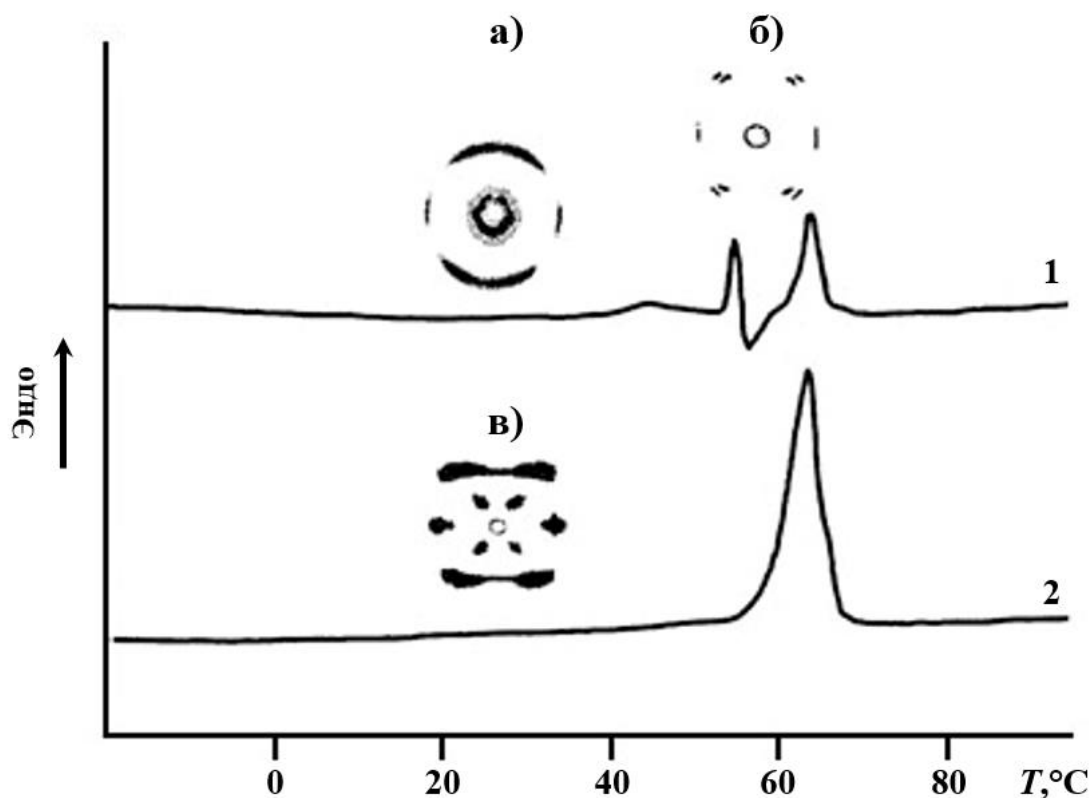


Рисунок 9. ДСК - кривые свежеприготовленного (1) и отожженного при 55°C в течение 0.5 ч (2) ориентированных образцов VI. Вставки соответствуют большеугловым рентгенограммам исходного (а), нагретого до 55°C (б) и отожженного (в) образцов.

соответствующим полимером и (или) о вовлечении в колончатую структуру большей доли материала (аналог степени кристалличности в полимере).

Увеличение длины алкильных окончаний стабилизирует порядок внутри цилиндров. Так, температура первого фазового перехода систематически повышается с ростом n (например, $T_1 = 20, 42$ и 70°C для модельных соединений с $n = 10, 12$ и 18 соответственно). Более того, удлинение алкильных окончаний до $n = 18$ приводит к сложному характеру температурного поведения материала. На рис. 9 представлена ДСК - кривая образца VI. За плавлением (45°C) следует сложный пик при 55°C , свидетельствующий о рекристаллизации частично упорядоченного материала. Затем наблюдается интенсивный ($\Delta H = 68$ Дж/г) пик плавления при $65 \div 70^\circ\text{C}$, после чего образец переходит в ЖК - фазу, которая разрушается при 75°C . В образце, отожженном при 55°C в течение 0.5 ч, наблюдается один, гораздо более интенсивный по сравнению с исходным материалом эндотермический

пик, соответствующий переходу в ЖК - фазу ($\Delta H = 130$ Дж/г), что указывает на высокую степень порядка в материале. При охлаждении этот образец переходит из изотропного состояния в φ_h - фазу с небольшим экзоэффектом при 60°C , а при 48°C испытывает интенсивный переход в трехмерно упорядоченное состояние. Как будет показано ниже рентгенографически, отжиг материала действительно приводит к последовательному упорядочению трехмерной структуры в образце.

Таким образом, равенство температуры первого перехода в изученных парах полимер–модель и ее монотонное повышение с ростом длины алкильного окончания свидетельствует о том, что существование трехмерного порядка в материале определяется специфическим взаимодействием между мезогенными группами и алкильными окончаниями внутри цилиндров.

Рассмотрим более подробно второй фазовый переход. Как видно из таблицы 1, наличие полимерной цепи оказывает стабилизирующее воздействие на температурную область существования φ_h - фазы. Так, если соединение **III** изотропизуется при 95°C , то соединение **V** – при 55°C . Аналогичный эффект наблюдается и для других пар полимер – низкомолекулярный аналог (50°C для **I** и 20°C для **II**). Теплота изотропизации, как и следовало ожидать [257], сравнительно невелика и составляет ~ 3 кДж/моль для всех образцов. Важно отметить, что удлинение алкильных окончаний на два атома углерода (от $n = 10$ до $n = 12$) приводит к повышению температуры изотропизации на $35 - 45^\circ\text{C}$. Более значительное повышение температуры изотропизации происходит при удлинении алкильных окончаний до $n = 18$. В то же время при более коротком алифатическом фрагменте ($n = 8$) образования колончатой фазы вообще не наблюдалось.

Способность полиметакрилатов с массивными боковыми заместителями к самоорганизации в колончатую фазу сильно зависит от химической структуры их боковых групп [212]. На область существования φ_h - фазы существенно влияет длина и химическое строение спейсера между головной частью и мезогенной группой. Замена этиленоксидных групп на октиловую

цепь сопровождалась исчезновением колончатой фазы, что свидетельствует о существенной роли водородных связей в процессе самоорганизации исследуемых соединений. На это указывает и исчезновение колончатой фазы при замене в низкомолекулярной модели концевой гидроксильной группы на метиленовую.

Фторирование алкильных окончаний в секторообразном заместителе также приводит к стабилизации неупорядоченной ЖК - фазы как в полимере, так и в его модели, и оказывает значительное влияние на строение материала в упорядоченной фазе. Резко изменяется внутреннее строение цилиндров и кристаллическая структура вещества. На термограмме нагревания образца **VIII** наблюдаются два фазовых перехода, первый из которых (20°C), как будет показано ниже, соответствует переходу кристаллической трехмерно упорядоченной фазы в неупорядоченную колончатую жидкокристаллическую. Температура второго перехода $T_2 = 90^{\circ}\text{C}$, что значительно выше температуры изотропизации соответствующего образца с не содержащими фтор алкильными окончаниями ($T_2 = 20^{\circ}\text{C}$). Аналогичный эффект наблюдается и при фторировании алкильных окончаний в полиметакрилате **VII**. Температура изотропизации ориентированных образцов **VII** достигает 180°C , тогда как для его аналога **I** она составляла 50°C . Отметим также, что ДСК - кривая полимера с частично фторированными алифатическими окончаниями **VII** содержит лишь один высокотемпературный пик, что свидетельствует о наличии в веществе закаленной неупорядоченной колончатой фазы при комнатной температуре.

Детальное представление о структуре полиметакрилатов с развитыми боковыми заместителями и их различных фазовых состояниях было получено методами рентгеновской дифракции под большими и малыми углами.

1.1.2. Переход порядок - беспорядок в полиметакрилатах с массивными боковыми секторообразными заместителями и их низкомолекулярных аналогов

Исследование ориентированных образцов полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их макрономеров показало, что при температуре ниже первого фазового перехода материал характеризуется наличием трехмерного упорядочения, которое, однако, не является классическим упорядочением дальнего порядка. Как видно из рис. 8, на большеугловых рентгенограммах как полимера, так и его модели в ориентированном состоянии присутствует ряд слоевых линий. Вычисленный период идентичности оказался равным $\sim 5 \text{ \AA}$ для соединений **I** (Н10-АВГ-РМА) и **III** (Н12-АВГ-РМА), и $\sim 10 \text{ \AA}$ для соединений **II** (Н10-АВГ-ОН) и **V** (Н12-АВГ-ОН). Следует отметить качественное сходство большеугловых рентгенограмм полимера и его низкомолекулярного аналога, наблюдаемые нечетные слоевые линии на рентгенограммах мономерных образцов значительно слабее четных, что делает указанное сходство еще более значительным. Наличие немеридиональных максимумов на слоевых линиях свидетельствует о существовании трехмерного порядка в материале. Однако размер “кристаллита”, или области когерентного рассеяния, вычисленный из интегральной полуширины большеугловых экваториальных рефлексов, не превосходит 50 \AA .

В малоугловой области рассеяния изученных образцов с обычными алкильными окончаниями наблюдали несколько (вплоть до восьми) интенсивных экваториальных рефлексов, соответствующих гексагональной решетке с параметрами, превышающими 50 \AA . Структурные характеристики исследованных соединений, определенные методом рентгеновского рассеяния под большими и малыми углами, приведены в таблице 1. Дифракционные измерения интегральной полуширины рефлексов 100, 200 и т.д. гексагональной решетки показали наличие очень больших областей когерентного рассеяния протяженностью до 800 \AA .

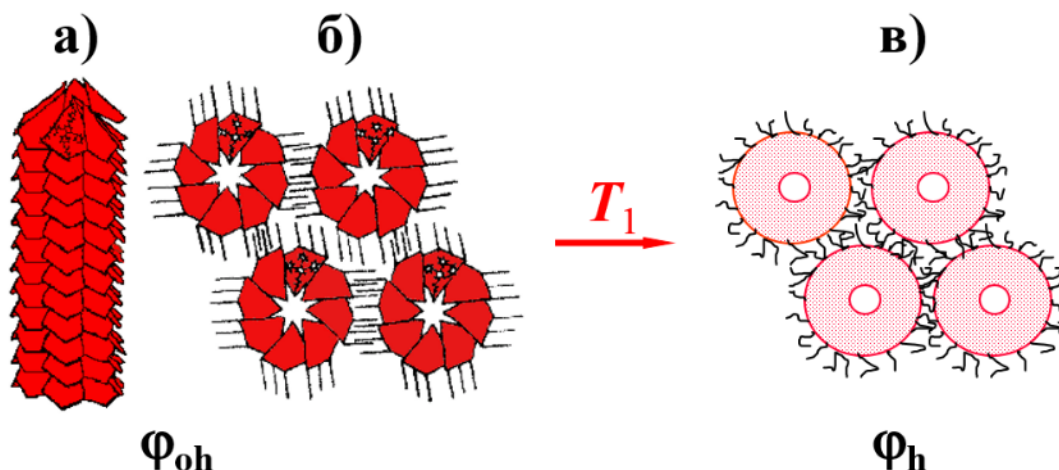


Рисунок 10. Модель упорядоченной надмолекулярной структуры полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями и их макрономеров (а – вид сбоку, б – вид сверху, в - схема перехода из упорядоченной в неупорядоченную колончатую ЖК – фазу). Жесткие колонны, построенные из мезогенных групп (заштрихованные кольца), находятся в непрерывной матрице алифатических фрагментов.

На основании полученных данных была предложена модель внутреннего строения отдельной колонны, организованной из полиметакрилата с объемными боковыми секторообразными заместителями или из его низкомолекулярного аналога (*pine-tree model* – рис. 10). Характерной чертой этой модели являются взаимодействующие жесткие мезогенные группы, наклоненные под углом $40 - 50^\circ$ к оси цилиндра. Рассчитанное из макроскопической плотности образцов и периода идентичности вдоль оси колонны число звеньев составило 8 и 13 на период 5 и 10 \AA для полимера и модели (с обычными алкильными окончаниями) соответственно. Методом молекулярного моделирования были исследованы возможные способы взаимного расположения мезогенных групп в цилиндре. Расчет картин большеуглового рентгеновского рассеяния на спиральных структурах 8_1 (для полимера) и 13_2 (для моделей), соответствующих минимуму энергии, обнаружил отличное соответствие с экспериментально наблюдаемыми картинками. Проведенный анализ показал, что рефлексы на большеугловых рентгенограммах материала не являются брэгговскими, а соответствуют порядку внутри цилиндров и возникают, как Фурье - трансформанты распределения электронной плотности в отдельных колоннах, которые в свою очередь упакованы в двумерную гексагональную решетку (рис. 9). Таким

образом, изолированная колонна характеризуется наличием внутреннего порядка, определяемого взаимодействием жестких мезогенных групп. Корреляция вдоль оси колонны c , вычисленная из интегральной полуширины меридионального рефлекса, простирается на 200 \AA . В то же время корреляция порядка между соседними цилиндрами отсутствует. Вопрос об упорядочении в полимерной цепи и в алкильных окончаниях в настоящее время остается открытым.

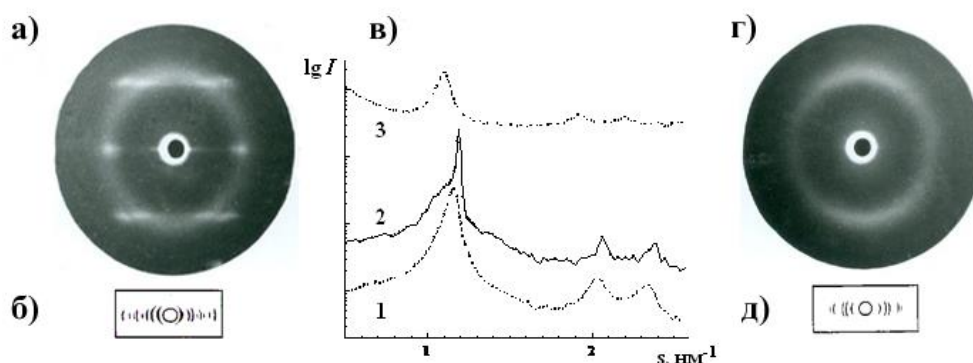


Рисунок 11. Большеугловые (а, г) и малоугловые (б, д) рентгенограммы, соответствующие упорядоченной (а, б) и неупорядоченной (г, д) колончатой фазам в ориентированных образцах **III** (H12-ABG-PMA); в – дифрактограммы полимера **III** при комнатной температуре в упорядоченной колончатой фазе (1), при 56°C в неупорядоченной колончатой фазе (2), а также полимера **VII** (F6H4-ABG-PMA) при комнатной температуре (3).

Фторирование алкильных окончаний боковых групп приводит к резкому изменению структуры материала. На большеугловой рентгенограмме ориентированного образца **VIII** (F6H4-ABG-OH) наблюдается ряд слоевых линий, соответствующих периоду идентичности 7.3 \AA и содержащих большое количество узких интенсивных рефлексов, что свидетельствует об истинном трехмерном кристаллическом порядке в материале. Учитывая, что толщина бензольного кольца, а, следовательно, и мезогенной группы, составляет $3.5 \div 3.6 \text{ \AA}$, можно предположить, что период идентичности вдоль оси колонны соответствует удвоенному расстоянию между молекулами. Число структурных единиц, приходящихся на период идентичности, рассчитанное из макроскопической плотности образца и величины периода, равно 12. Таким образом, мезогенные группировки соединения **VIII** организуют колонны с поворотной симметрией 12_2 и расположены практически перпендикулярно

оси колонны. Качественно об этом свидетельствует и существенно больший диаметр колонны (61 \AA) в образце **VIII** по сравнению с его не содержащим фтор аналогом (50 \AA для **II**), в котором мезогенные группы расположены под углом $40^\circ \div 50^\circ$ к оси цилиндра.

Как уже было отмечено выше, полимер с фторированными алкильными окончаниями **VII** организует закаленную неупорядоченную колончатую фазу при комнатной температуре. Даже его длительный отжиг с последующим медленным охлаждением не приводит к появлению порядка внутри колонн из-за сочетания ограниченных релаксационных возможностей полимерной цепи и фторофобного эффекта [258].

Наличие закаленной гексагональной колончатой фазы характерно не только для частично фторированного полимерного образца. При исследовании ориентированного образца **VI** (H18-ABG-OH) с длинными алкильными окончаниями было обнаружено существование частично упорядоченной колончатой фазы. В малоугловой области рассеяния наблюдали картину, характерную для двумерной гексагональной упаковки с параметрами решетки 57 \AA . В то же время большеугловая рентгенограмма этого же свежеприготовленного образца представляет собой шеститочечную картину, состоящую из экваториального рефлекса с $d = 4.19 \text{ \AA}$ в радиальных (в каждом квадранте) с $d = 4.2 \div 3.8 \text{ \AA}$, находящихся под углом $20^\circ \div 25^\circ$ к меридиану. По мере повышения температуры до 55°C картина рентгеновского рассеяния существенно изменяется: происходит выделение трех интенсивных экваториальных рефлексов и появление слоевых линий (рис. 9). В целом рентгенограмма становится очень похожей на рентгенограмму образца **III** (H12-ABG-PMA) при комнатной температуре, показывая наличие трехмерно упорядоченной структуры в материале. При охлаждении до комнатной температуры эта структура сохраняется, происходит лишь перераспределение интенсивности рефлексов как на нулевой, так и на первой слоевой линиях. Последовательные циклы отжига материала приводят к монотонному уменьшению диаметра колонны (рис. 12).

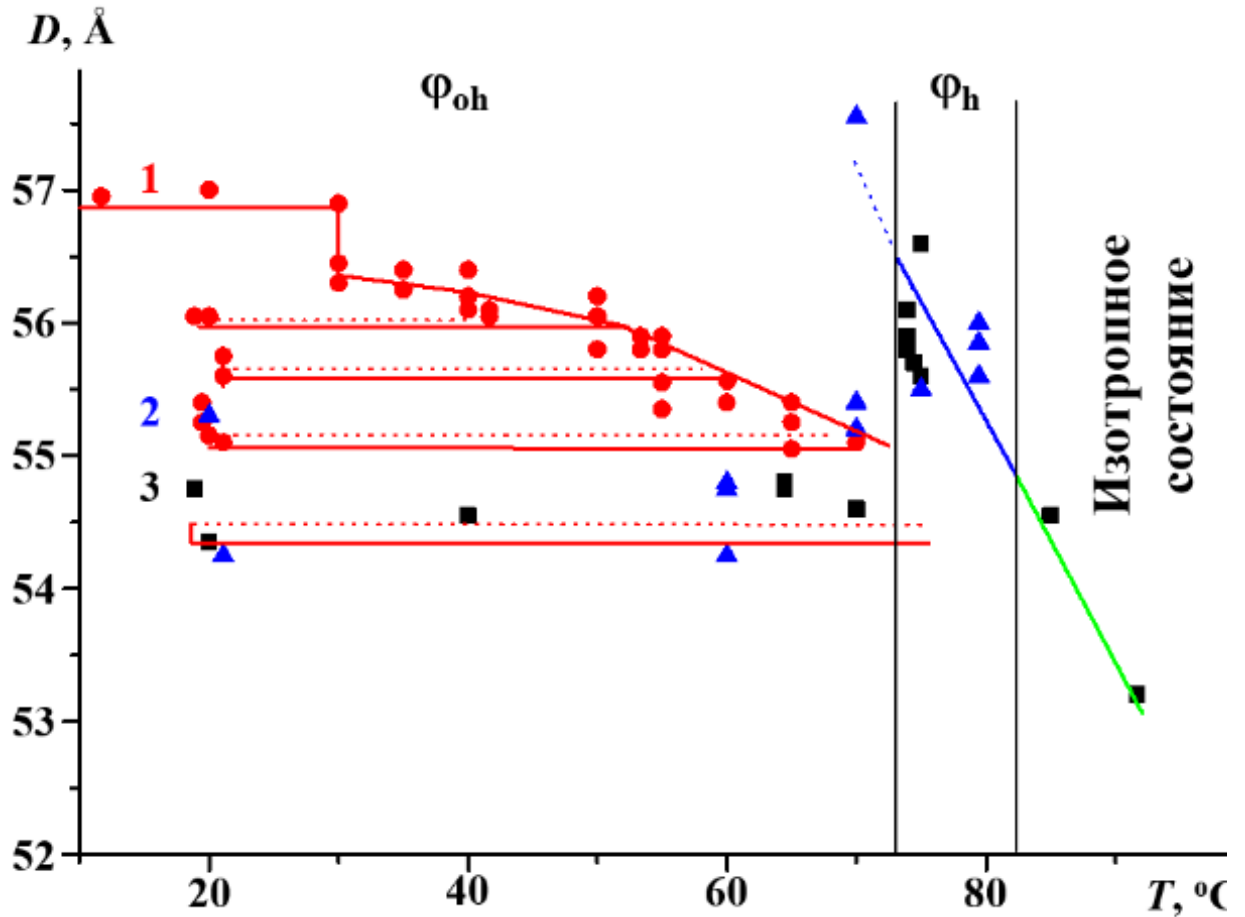


Рисунок 12. Зависимость диаметра колонны D от температуры для образцов VI H18-ABG-OH (развязка из трех этиленоксидных звеньев). 1 – первые три цикла нагревания – охлаждения, 2 – четвертый, 3 – пятый цикл. Пунктирные линии соответствуют циклам охлаждения. В области упорядоченной колончатой фазы φ_{oh} видно монотонное уменьшение диаметра колонны в последовательных циклах отжига. Переход порядок – беспорядок внутри колонны ($\varphi_{oh} - \varphi_h$) сопровождается резким увеличением D .

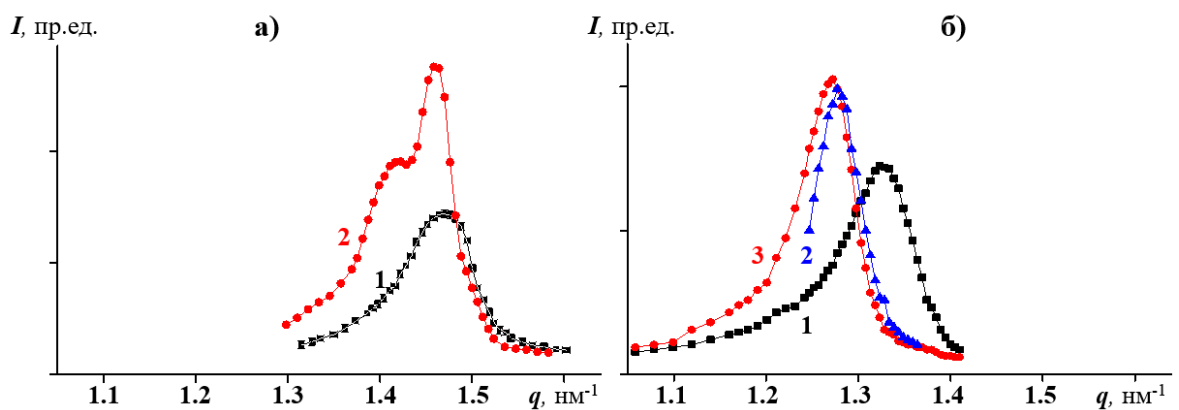


Рисунок 13. Профили рефлекса 100 гексагональной решетки соединения II (H10-ABG-OH) (а) и I (H10-ABG-PMA) (б) в упорядоченной φ_{oh} фазе при комнатной температуре (1) и в области перехода порядок – беспорядок ($\varphi_{oh} - \varphi_h$) при $\sim 40^\circ\text{C}$ через 1 (2) и 24 ч. (3) после достижения температуры. Наличие двойного пика рефлекса 100 в II свидетельствует о сосуществовании двух фаз. В полимерном образце наблюдается медленный постепенный переход к φ_h фазе.

Представленные рентгенографические и теплофизические данные позволяют предложить следующую структурную модель процессов, происходящих при отжиге. В свежеприготовленном ориентированном образце **VI** (H18-ABG-OH) длинные концевые алифатические группы частично упорядочены – наблюдаемое межплоскостное расстояние соответствует межцепному расстоянию в гексагональной фазе ПЭ [259] мезогенные фрагменты при этом распределены в колоннах случайным образом. При увеличении температуры до 50°C, сравнимой с температурой плавления парафина C₁₈ H₃₈ (28.2°C), алкильные окончания становятся подвижными, обеспечивая подвижность и мезогенных групп, что приводит к их взаимному упорядочению, появлению периодичности вдоль оси колонны и к уменьшению ее диаметра на ~2.5 Å.

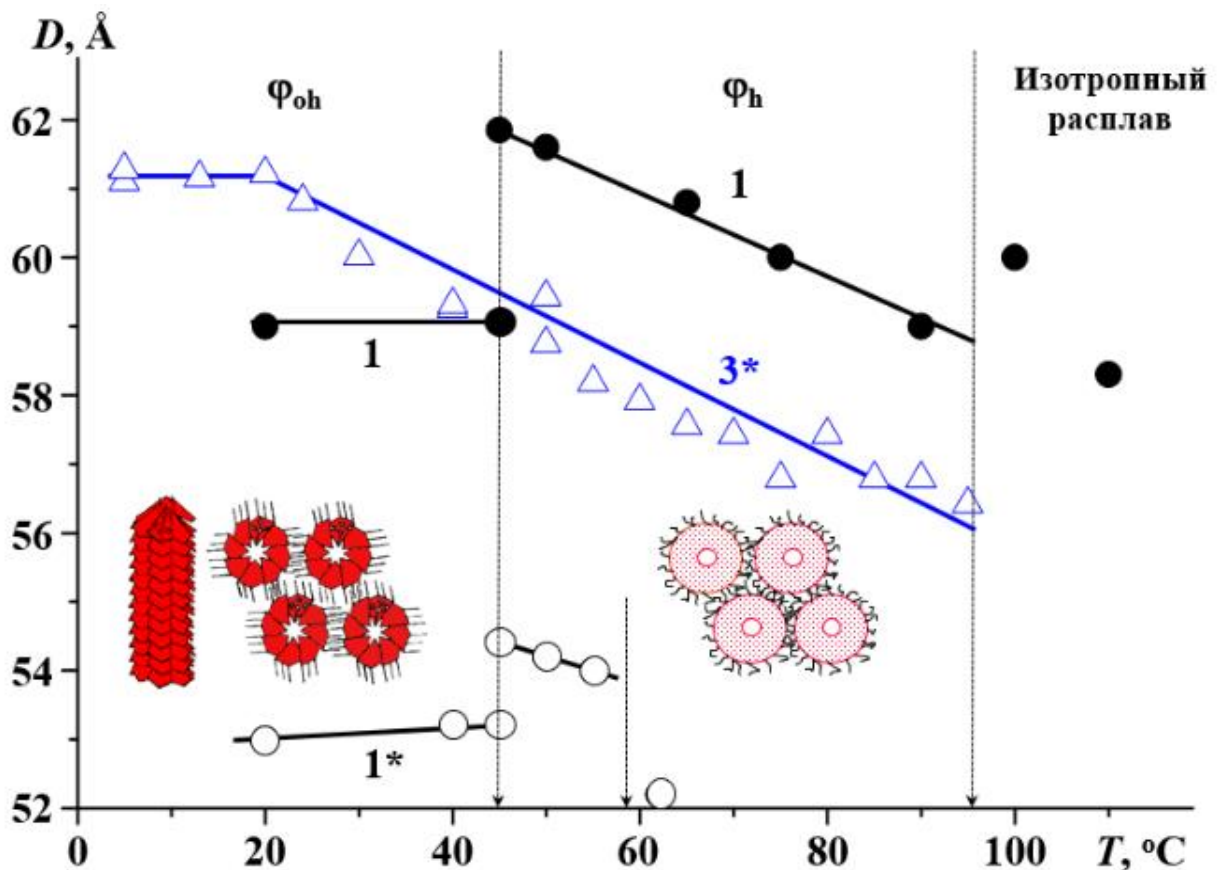


Рисунок 14. Температурная зависимость диаметра колонн в гексагональной решетке для образцов **III** (H12-ABG-PMA) (1), **V** (H12-ABG-OH) (1*) и **VIII** (F6H4-ABG-OH) (3*). Штриховыми стрелками указаны фазовые переходы в образцах с алкильными окончаниями. Переход от трехмерного к двумерному порядку в соединении **VIII** при $T \sim 20^\circ\text{C}$ сопровождается изменением наклона кривой 3.

Развитие трехмерного порядка внутри колонн в образце **VI** (H18-ABG-ОН) позволяет определить структурный механизм перехода порядок–беспорядок во всех исследованных соединениях. В области первого перехода на большеугловых рентгенограммах исследованных образцов наблюдается исчезновение слоевых линий и формирование аморфного гало со сгущением в области меридиана. При этом двумерная гексагональная упаковка колонн сохраняется, причем диаметр колонны изменяется скачкообразно для низкомолекулярных моделей и монотонно для полимеров (таблица 1), за счет изменения наклона мезогенных групп относительно оси колонны. Как видно из рис. 13, в низкомолекулярном образце при температуре первого фазового перехода упорядоченная и неупорядоченная колончатые фазы сосуществуют, в полимерных же материалах разупорядочение происходит в течение нескольких часов, очевидно, из-за влияния полимерной цепи. Диаметр колонны в образце **VIII** (F6H4-ABG-ОН) остается практически неизменным (рис. 13), вероятно, из-за перпендикулярного расположения молекул к оси колонны, как и в низкомолекулярных дискотиках [88]. Таким образом, переход порядок – беспорядок является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп.

1.1.3. Температурное поведение неупорядоченной колончатой фазы

Прежде всего необходимо отметить, что переход в неупорядоченную колончатую фазу сопровождается резким сужением малоугловых рефлексов во всех изученных образцах. Если при температуре ниже первого фазового перехода размер области когерентного рассеяния в ориентированном образце **III** (H12-ABG-PMA) составлял $\sim 800 \text{ \AA}$, включая в себя $13 \div 14$ цилиндров, то при переходе в φ_h фазу размер ЖК - доменов резко возрастает и выходит за пределы разрешения метода (ширина рефлекса становится сравнимой с шириной первичного пучка). О субмикронном размере доменов в φ_h фазе свидетельствуют и данные электронной микроскопии образца **III** [260].

Дальнейшее повышение температуры приводит к понижению интенсивности малоугловых рефлексов и к их смещению в область больших углов, что соответствует уменьшению диаметра колонны. В области второго перехода (изотропизации) наблюдается лишь широкий диффузный максимум типа аморфного гало. Подобное поведение характерно для всех изученных материалов с алкильными окончаниями. Нагревание полимера **VII** с частично фторированными окончаниями сопровождалось уменьшением интенсивности малоугловых рефлексов, однако появления аморфного гало не наблюдалось. Еще более интересное поведение было обнаружено у модельного соединения **VIII** – при температуре, соответствующей области второго эндотермического пика, в нем возникает трехмерная кубическая ЖК фаза типа пластического кристалла. Ее детальный анализ проводится в настоящее время.

Из смещения малоугловых рефлексов при нагревании образцов были определены зависимости параметра гексагональной ячейки от температуры для изученных полиметакрилатов и их модельных соединений (рис. 13, рис. 15, таблица 1). Как видно из рис. 15, первое нагревание исследованных ориентированных образцов сопровождалось значительным уменьшением параметра гексагональной ячейки D в неупорядоченной колончатой φ_h фазе. Важно отметить, что наклон температурных зависимостей $D(T)$ на рис. 13 и рис. 15 примерно одинаков, поэтому уменьшение D зависит лишь от температурного интервала существования φ_h фазы. Рассчитанный коэффициент термического “расширения” изученных образцов равен $\sim -(1 \div 2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что является типичным для мезофаз [88,261], и одинаков в парах полимер – модель. Столь значительный отрицательный коэффициент теплового “расширения” является необычным фактом и может быть объяснен раскручиванием полимерной цепи в колонне при нагревании и потерей ею спиральной конформации, что приводит к удлинению цилиндров в направлении оси цепи. Это находит свое отражение и в значительном макроскопическом удлинении образца **III** (вплоть до 30 %) при его нагревании до $T_2 = 90^\circ\text{C}$ [124]. Оценка продольного коэффициента термического

расширения из условия примерного постоянства объема колонны дает очень большую положительную величину $\sim(2\div4)\cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, сравнимую с коэффициентом термического расширения идеального газа. Так как разупорядочение касается не только жестких мезогенных групп, но и алкильных окончаний, можно предположить, что в жидкокристаллической фазе колонны, образованные ароматическими группами, находятся в непрерывной парафиновой матрице из алкильных окончаний боковых заместителей. В связи с этим взаимодействие мезогенных групп между собой и с алкильными окончаниями определяет теплофизическое поведение материала в неупорядоченной колончатой фазе.

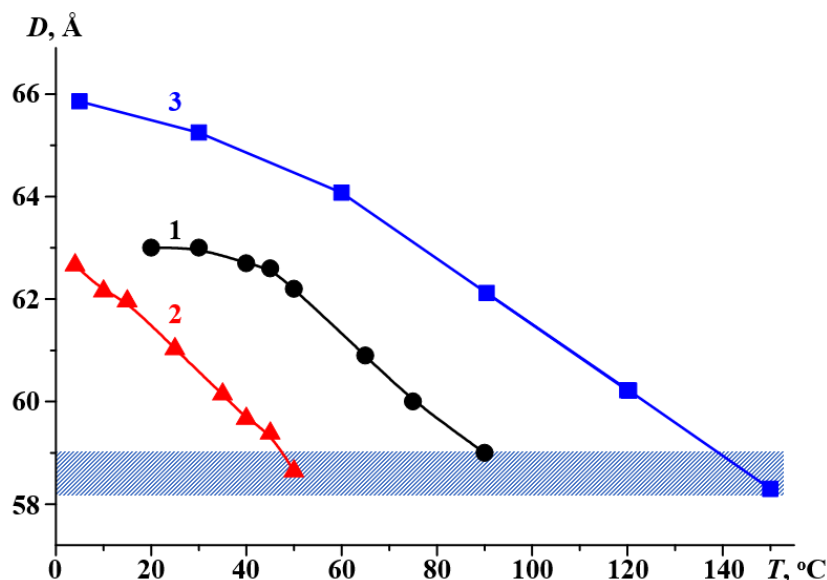


Рисунок 15. Температурная зависимость параметра двумерной гексагональной решетки D во втором цикле нагревания образцов **I** (H10-ABG-PMA) (1), **III** (H12-ABG-PMA) (2), **VII** (F6H4-ABG-PMA) (3). Заштрихованная область соответствует критическому значению D в неупорядоченной колончатой ЖК фазе.

На рис. 15 видно, что изотропизация, или разрушение неупорядоченной колончатой фазы всех ориентированных полимерных образцов происходит при одном и том же диаметре цилиндра. Устойчивость цилиндра определяется, с одной стороны, жесткостью ковалентной связи в полимерной цепи, а с другой - силами поверхностного натяжения на его границе, т.е., как было предположено выше, взаимодействием между ароматическими мезогенными группами и парафиновой матрицей алкильных окончаний (рис. 10). Даже в соединениях с частично фторированными окончаниями

мезогенные группировки непосредственно взаимодействуют с присоединенными к ним водород-содержащими атомами углерода. По теореме Рэлея [262], при переходе жидкости от цилиндрической струи к круглой капле величина поверхностной энергии уменьшается, если высота цилиндра больше длины окружности, лежащей в его основании. Поэтому устойчивость однородного цилиндра падает с уменьшением его радиуса – периодические возмущения поверхности колонны с длиной волны больше периметра сечения и будут расти вплоть до полного разрушения цилиндра. Показано, что существенное влияние на поведение полимерных цилиндрических гелей и развитие в них поверхностных модуляций оказывают также упругие деформации растяжения и сдвига [263]. Ужестчение поверхности цилиндров приводит к формированию трехмерно упорядоченных *bubble*-структур, что и было обнаружено нами при нагревании образца мономера VIII с частично фторированными алкильными окончаниями (см. следующий параграф).

Однако важно отметить, что избыточное давление ΔP на поверхность цилиндра, определяющее его стабильность, падает при нагревании, так как величина ΔP пропорциональна удельной поверхностной энергии, которая уменьшается с ростом температуры:

$$\Delta P = \frac{\sigma}{R} = \frac{E_{\text{surf}}}{SR} = \frac{2\pi E_{\text{surf}}}{V} = \frac{2\pi n\varepsilon}{V} \quad (98)$$

где ε – поверхностная энергия одной мезогенной группы, оцененная из коэффициента поверхностного натяжения в паре стирол - ПЭ [264], V – объем колонны, который можно считать постоянным, n – количество боковых заместителей в цилиндре. Таким образом, устойчивость колончатой фазы с ростом температуры определяется двумя противоположными факторами: падением избыточного давления, стабилизирующим колонны, и увеличением амплитуды длинноволновых колебаний. Как видно из таблицы 4, произведение удельного избыточного давления и абсолютной температуры

является константой для изученного класса полимерных соединений. Более сложная ситуация наблюдается для модельных образцов. “Жесткость” колонны в данном случае определяется взаимным расположением и взаимодействием между мезогенными группами, преимущественно за счет водородных связей между ними, которые сложным образом зависят от температуры. Однако и в случае низкомолекулярных соединений произведение $\delta P \cdot T$ с хорошей точностью остается постоянным.

Для анализа структуры цилиндрических супрамолекулярных агрегатов в упорядоченной гексагональной колончатой фазе, образованных полимерными образцами **III** (H12-ABG-PMA) и **VII** (F6H4-ABG-PMA), использовали метод восстановления РЭП, измеряя соотношение интенсивностей первых четырех наблюдаемых рефлексов 100, 110, 200 и 210. Как было отмечено ранее, важнейшей проблемой для получения достоверных результатов методом РЭП является выбор комбинаций знака фаз для наблюдаемых рефлексов. При выборе правильной комбинации знака фаз использовали следующие критерии.

Таблица 4. Структурные и теплофизические характеристики процесса изотропизации в полиметакрилатах с объемными боковыми секторообразными заместителями и их модельных соединениях

Соединение	T_2 , К	D_ϕ , Å	ΔP , МПа	$\delta P \cdot T_1$
I (H10-ABG-PMA)	323	58.6	2.63	106.0
III (H12-ABG-PMA)	372	59	2.27	105.6
VII (F6H4-ABG-PMA)	473	58.3	1.75	103.4
II (H10-ABG-OH)	293	49.9	3.33	121.8
V (H12-ABG-OH)	328	54	2.85	116.9
VI (H18-ABG-OH)	356	55	2.58	114.7
VIII (F6H4-ABG-OH)	363	58.3	2.37	107.4

T_2 – температура изотропизации, D_ϕ – значение параметра двумерной гексагональной решетки при температуре изотропизации, $\Delta P = 2\sigma/D$ – дополнительное давление на поверхности колонны, создаваемое силами поверхностного натяжения, δP – дополнительное давление, отнесенное к количеству мезогенных групп в цилиндре.

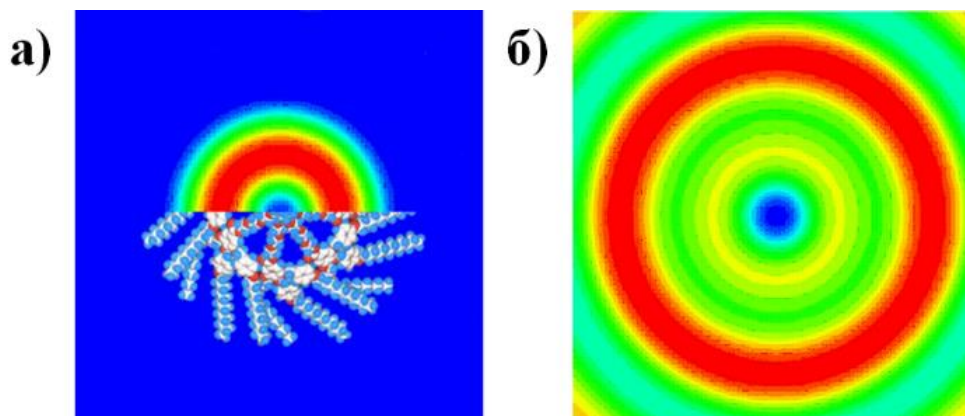


Рисунок 16. Карты распределения электронной плотности, полученные для одиночных цилиндров гексагональной колончатой фазы, сформированных в соединениях **III** (H12-ABG-PMA) (а) и **VII** (F6H4-ABG-PMA) (б). Используются фазовые комбинации: (+, -, -) и (-, -, +) соответственно. Приведено сравнение карты РЭП с результатами молекулярного моделирования (а).

Согласно данным молекулярного моделирования, ароматические части мезогенных групп сосредоточены в средней части цилиндров колончатой фазы, а алифатические окончания – на их периферии. Таким образом, электронная плотность внешнего кольца в колоннах, сформированных полимером **III**, должна быть наименьшей. В то же время в полимере **VII** крайние атомы алифатических окончаний фторированы, и поэтому эти области обладают повышенной электронной плотностью.

Сравнение радиальных распределений электронной плотности, полученных для различных комбинаций фазовых множителей, с данными молекулярного моделирования (рис. 16), а также расчет четвертого момента электронной плотности для каждой из них показали, что наиболее вероятными комбинациями знака фаз являются (+, -, -) для **III** и (-, -, +) для **VII**. Например, значение четвертого момента электронной плотности для первого полимера составило 1.55, а для второго – 1.59.

Высокая интенсивность рефлекса (200) в соединении **VII** обусловлена, главным образом, более высокой электронной плотностью фторированных алкильных окончаний по сравнению с электронной плотностью полностью углеводородных окончаний в материале **III**. На фазовые множители рефлексов (110), (110) и (200) сильно влияет электронная плотность концевых сегментов. Ожидается, что при слабом фторировании алифатических окончаний комбинация фаз будет (+, -, -), но более сильное фторирование может привести

к фазовому переходу к комбинации $(-, -, +)$. Рассчитанные карты РЭП хорошо соответствуют модели колончатой фазы, полученной из интенсивности и положения большеугловых рефлексов для одноосно ориентированных образцов исследованных полимеров. Таким образом, применение двух различных методик рентгеноструктурного анализа – восстановления локального взаимного упорядочения мезогенных групп из большеугловой картины рентгеновской дифракции, с одной стороны, и определения карт РЭП сравнительно низкого разрешения из интенсивностей малоугловых рефлексов, с другой, позволяет определить структуру супрамолекулярных агрегатов, образованных жесткими мезогенными группами. Хотя решение, полученное каждым методом, является, строго говоря, неоднозначным, их комбинация и сопоставление с данными молекулярного моделирования позволяет определять структуру самоорганизующихся частиц с чрезвычайно высокой степенью достоверности. Более того, последовательное решение такой задачи при разных температурах позволяет проследить за эволюцией структуры надмолекулярных агрегатов при нагревании и получить ценную информацию о механизме фазовых переходов в термотропных жидкокристаллических соединениях. Далее применение такого подхода будет проиллюстрировано на примере монодендронов **VIII** на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями.

Таким образом, исследование температурного поведения самоорганизующихся систем на основе полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их низкомолекулярных аналогов позволило выделить основные этапы в организации надмолекулярных ансамблей. Прежде всего это образование индивидуальных колонн за счет слабого нековалентного взаимодействия мезогенных групп и последующее упорядочение внутри них, понижающее внутреннюю энергию системы. Колонны в свою очередь организуются в двумерные или трехмерные надмолекулярные решетки в зависимости от жесткости их периферийных

областей. Ниже мы рассмотрим формирование трехмерно упорядоченных структур при разрушении цилиндров колончатой фазы.

1.2 Двумерные и трехмерные мезофазы, образованные монодендронами на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями

1.2.1. Переход кристалл – неупорядоченная колончатая фаза

Рассмотрим детально фазовое поведение соединений с частично фторированными алифатическими окончаниями – полимера **VII** и его макромономера **VIII**. На термограмме нагревания образца **VIII** наблюдали два фазовых перехода, первый из которых (20°C) соответствует переходу кристаллической трехмерно упорядоченной фазы в неупорядоченную колончатую жидкокристаллическую. Температура второго перехода $T_2 = 90^{\circ}\text{C}$ значительно выше температуры изотропизации соответствующего макромономера с алкильными окончаниями, не содержащими фтор ($T_2 = 20^{\circ}\text{C}$). Аналогичный эффект наблюдается и при фторировании алкильных окончаний полиметакрилата **VII**. Температура изотропизации ориентированного образца **VIII** достигает 180°C , тогда как для его аналога с нефторированными алкильными окончаниями **I** (H10-ABG-PMA) она составляла всего лишь 50°C . Таким образом, полимерная цепь и частичное фторирование алкильных окончаний оказывают стабилизирующее воздействие на температурную область существования разупорядоченной колончатой гексагональной ϕ_h фазы.

При комнатной температуре в ориентированном образце макромономера **VIII** развивается трехмерный кристаллический порядок – на большеугловой рентгенограмме наблюдается ряд слоевых линий, соответствующих периоду идентичности 7.3 \AA и содержащих большое количество узких интенсивных рефлексов. Учитывая, что толщина бензольного кольца, а, следовательно, и мезогенной группы составляет $3.5 \div 3.6 \text{ \AA}$, можно предположить, что период идентичности вдоль оси колонны соответствует удвоенному расстоянию

между молекулами. Число структурных единиц, приходящихся на период идентичности, рассчитанное из макроскопической плотности образца ($\rho = 1.480 \text{ г/см}^3$), и величины периода, равно 12. Таким образом, можно предположить, что мезогенные группировки молекул соединения **VIII** организуют колонны с поворотной симметрией 12_2 и расположены практически перпендикулярно оси колонны. Качественно об этом свидетельствует существенно больший диаметр колонны (6.1 нм) по сравнению с его аналогом, не содержащим фтор ($D = 5 \text{ нм}$ для **II**), в котором мезогенные группы расположены под углом $40^\circ \div 50^\circ$ к оси цилиндра, а также отсутствие характерного скачка диаметра при переходе порядок – беспорядок (рис. 14).

Полимерный образец **VII** при комнатной температуре характеризуется наличием закаленной неупорядоченной колончатой ϕ_h фазы. Даже длительный отжиг материала с последующим медленным охлаждением не приводит к появлению трехмерного порядка из-за сочетания ограниченных релаксационных возможностей полимерной цепи и фторофобного эффекта [258]. Диаметр колонн соединения **VII** при комнатной температуре на 0.5 нм больше, чем в его макрономере **VIII**, и составляет 6.6 нм, что обусловлено наличием полимерной цепи в центральной части цилиндра.

Нагревание исследованных ориентированных образцов сопровождалось значительным уменьшением диаметра колонны D в неупорядоченной фазе как полимера, так и его макрономера. Рассчитанный коэффициент термического “расширения” изученных образцов равен $-(1 \div 1.2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что является типичным для мезофаз [88,261]. Отметим, что для всех изученных образцов АВG-группы повышение температуры приводит к понижению интенсивности малоугловых рефлексов, и в области второго перехода наблюдается появление широкого диффузного максимума типа аморфного гало. Однако в образцах **VIII** в области изотропизации происходит кардинальное изменение картины малоуглового рентгеновского рассеяния, описанное ниже.

1.2.2. Промежуточная метастабильная фаза в F6H4-ABG-OH

В области температур, предшествующих изотропизации вещества, наряду с малоугловыми рефлексам гексагональной колончатой фазы наблюдается также ряд новых узких рефлексов (рис. 17), которые появляются при нагревании до 85°C, развиваются при повышении температуры за счет уменьшения интенсивности рефлексов гексагональной решетки и не исчезают после охлаждения материала вплоть до комнатной температуры, сохраняясь в последующих циклах нагревание – охлаждение.

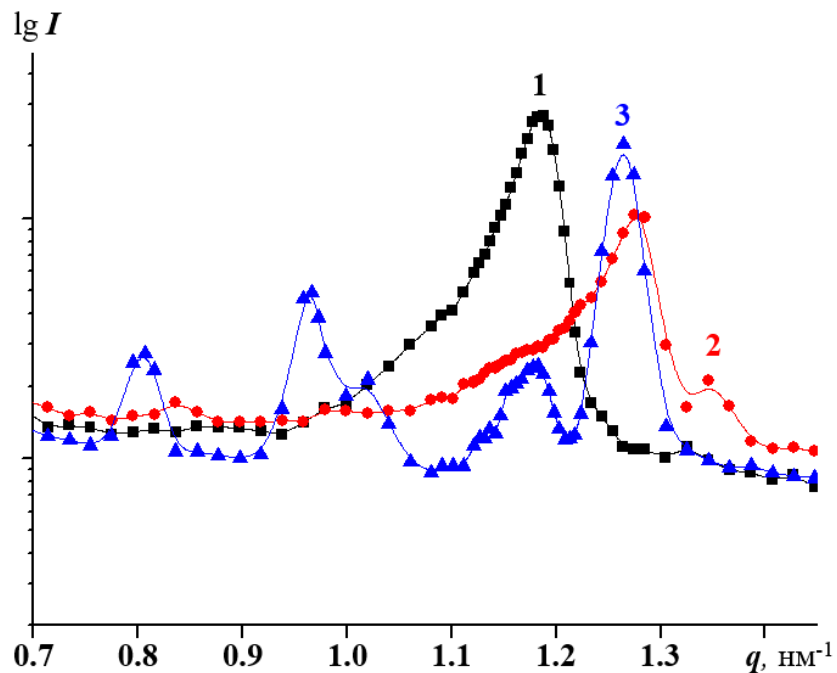


Рисунок 17. Изменение профилей малоуглового рентгеновского рассеяния от образца соединения VIII в первом цикле нагревание – охлаждение. 1 – комнатная температура, 2 – $T = 85^\circ\text{C}$, 3 – комнатная температура после охлаждения.

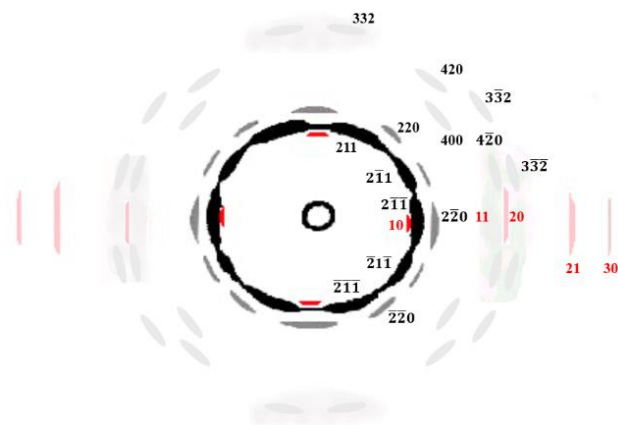


Рисунок 18. Схема малоугловой рентгенограммы соединения VIII.

Таблица 5. Межплоскостные расстояния и расположение на малоугловых рентгенограммах рефлексов трехмерно упорядоченной фазы в соединении VIII

N	d , нм	$(d_1/d_N)^2$	hkl	γ° град	$I_{\text{отн}}^{\text{эксп}}$	$I_{\text{отн}}^{\text{теор}}$
1	4.98	1	211	20	0.74	0.74
				30*	0.27	0.27
				55*	0.14	0.69
				60	0.56	
				75*	0.52	0.55
				90	1	1
2	4.30	4/3	220	0*	0.88	0.87
				35	0.60	0.60
				60*	0.48	0.48
				90	1	1
3	3.08	8/3	400	55	–	–
4	2.73	10/3	420	40	–	–
				75	–	–
5	2.6	11/3	332	10	–	–
				60	–	–
				75	–	–

d – межплоскостное расстояние, γ – азимутальное положение рефлекса (угол между дифракционным пятном и меридианом), приведенное с точностью до 2 градусов. $I_{\text{отн}}^{\text{эксп}}$ и $I_{\text{отн}}^{\text{теор}}$ – интенсивность дифракционных пятен относительно экваториального пятна того же рефлекса, полученная соответственно из денситограммы дифрактограммы образца (рис. 18) и рассчитанная теоретически для двойниковой гироидной текстуры с учетом фактора повторяемости и фактора Лоренца.

Анализ двумерной картины рентгеновского рассеяния показал, что новые рефлексы соответствуют как минимум двум новым фазам, а их соотношение зависит от условий приготовления материала. На малоугловых рентгенограммах ориентированного образца соединения **VIII** (рис. 18), отожженного при $T_{отж} = 85^\circ\text{C}$ и охлажденного до комнатной температуры, наряду с экваториальными рефлексамии двумерной гексагональной колончатой фазы присутствует ряд неэкваториальных рефлексов, приведенных в таблице 5. Их наличие свидетельствует о развитии трехмерного порядка в веществе, на изучении их структуры мы и сконцентрируем свое внимание. Относительная интенсивность новых рефлексов и соответственно объемная доля трехмерно упорядоченных областей возрастает при увеличении сдвиговой деформации в материале. Отметим также, что области трехмерного порядка имеют очень большие размеры, на что указывает зернистая структура рефлексов новой фазы на рентгенограмме.

Наиболее интенсивными являются первые два рефлекса, имеющие соответственно десяти- и двенадцатиточечную структуру. Отношение квадратов их межплоскостных расстояний (3:4) характерно для кубических групп симметрии $Ia\bar{3}d$, $I4\bar{3}d$ (211, 220), а также $Fm\bar{3}m$ (111, 200). Однако наличие значительно менее интенсивных третьего, четвертого и пятого рефлексов позволяет однозначно отвергнуть гипотезу о развитии в веществе решетки симметрии $Fm\bar{3}m$. Из-за отсутствия в группе $I4\bar{3}d$ центра симметрии, а также сведений о ее наблюдении в различных лио- и термотропных системах было отдано предпочтение $Ia\bar{3}d$ фазе. Отсутствие разрешенного для этой группы симметрии рефлекса 321 можно объяснить низким значением его структурного фактора [261]. Рассчитанный параметр a кубической решетки составляет 12.2 нм, что приблизительно в два раза больше диаметра цилиндров колончатой фазы; этот факт будет использован в дальнейшем при анализе эпитаксиальных соотношений между двумерной гексагональной и кубической $Ia\bar{3}d$ решетками. Отметим, что в работах,

посвященных исследованию полимерных систем [38,265-267] решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ были биконтинуальными (гибридными), т.е. состоящими из системы взаимопроникающих трубок, базовой единицей которых является соединение двух триподов, плоскости которых развернуты относительно друг друга на угол 70.53° (рис. 19). Для однозначного установления биконтинуальности кубической фазы в исследованных образцах необходимо восстановление картин распределения электронной плотности.

1.2.3. Эпитаксиальные соотношения

Близость межплоскостных расстояний d_{10} исходной гексагональной и d_{211} кубической решеток, а также наличие в образце c – осевой текстуры с выделенным направлением вдоль оси вытяжки приводит к эпитаксиальным соотношениям при переходе между колончатой и $Ia\bar{3}d$ фазами. Направление осей цилиндров в колончатой фазе совпадает с направлением (111) в гибридной решетке. Наблюдаемая десятиточечная картина первого рефлекса на рентгенограммах изученного образца получается из-за пересечения со сферой Эвальда семейства плоскостей (211) при свободном вращении обратной решетки вокруг направления [111]. Всего в кубической ячейке существует 24 плоскости (211), которые можно разбить на три категории.

1. Нормали к шести плоскостям со всеми положительными или всеми отрицательными индексами ориентированы под углами $\pm 19.47^\circ$ к вектору [111].
2. Шесть плоскостей с индексами, возникающими из перестановок 2 и -1 , -1 , а также -2 и 11; они ориентированы перпендикулярно к вектору [111] и дают вклад в экваториальную часть рефлекса 211.
3. Остальные 12 плоскостей из семейства (211) ориентированы под углом $\pm 61.87^\circ$ к меридиану.

Следовательно, ориентированные под углом $\pm 19.47^\circ$ к меридиану рефлексы 211 должны быть вдвое менее интенсивны, чем остальные, что и наблюдается на малоугловых рентгенограммах (рис. 19). Таким образом, не

только расположение дифракционных пятен, но и их относительная интенсивность подтверждает предположение о развитии в материале трехмерно упорядоченных областей с кубической симметрией $Ia\bar{3}d$.

Второй разрешенный рефлекс кристаллической решетки группы симметрии $Ia\bar{3}d - 220$. Все плоскости (220) можно разбить на две группы по отношению к направлению $[111]$: имеющие один положительный, а другой отрицательный индекс и дающие вклад в экваториальную часть рефлекса; имеющие оба положительных либо оба отрицательных индекса (рефлекс под углом $\pm 54.7^\circ$ к меридиану). Таким образом, для $Ia\bar{3}d$ фазы характерна шеститочечная картина рефлекса 220. Происхождение наблюдаемой 12-точечной его картины будет объяснено ниже.

Как уже отмечено выше, остальные рефлексы гораздо менее интенсивны, однако высокое разрешение малоугловой камеры позволило также проанализировать их расположение на малоугловых рентгенограммах.

Все плоскости (400) в элементарной ячейке симметрии $Ia\bar{3}d$ расположены под углом $\pm 54.73^\circ$ к направлению $[111]$, что и дает наблюдаемую четырехточечную картину рефлекса. Рефлекс 420 имеет восьмиточечную структуру – 12 плоскостей с двумя положительными или двумя отрицательными индексами дают вклады в дифракционные пятна, расположенные под углом $\pm 39.23^\circ$ к меридиану, а остальные 12 ориентированы под углом $\pm 75.04^\circ$ к направлению $[111]$. И, наконец, близкий к 400 рефлекс 332 образует 12-точечную картину.

1. Нормали к шести плоскостям со всеми положительными или всеми отрицательными индексами ориентированы под углами $\pm 10.02^\circ$ к вектору $[111]$.
2. Шесть плоскостей с индексами, возникающими из перестановок 2 и –3, –3, а также –2 и 33 образуют с направлением $[111]$ угол $\pm 60.50^\circ$.
3. Остальные 12 плоскостей из семейства (332) ориентированы под углом $\pm 75.75^\circ$ к меридиану.

Таким образом, не только отношение межплоскостных расстояний кубической фазы, но и характерное расположение ее рефлексов на малоугловых рентгенограммах свидетельствует об образовании в материале гироидной фазы при температурах, близких к температуре изотропизации. Это связано, по нашему мнению, с развитием длинноволновых флуктуаций диаметра цилиндров колончатой фазы [263] и сегрегацией фторированных алкильных окончаний и ароматической части мезогенных групп с образованием системы взаимопроникающих структур, базовой единицей которых является трипод, описанный выше. Схема перехода из двумерной колончатой в трехмерно упорядоченную гироидную фазу (с соблюдением эпитаксиальных соотношений) приведена на рис. 19. Отметим, что в двойных и тройных сополимерах стабильной является объемно центрированная кубическая фаза, занимающая на фазовой диаграмме температура – состав положение между ламеллярной фазой и изотропным состоянием [266]. Поэтому особенного исследования требует вопрос о стабильности наблюдаемой гироидной фазы (см. 1.2.5).

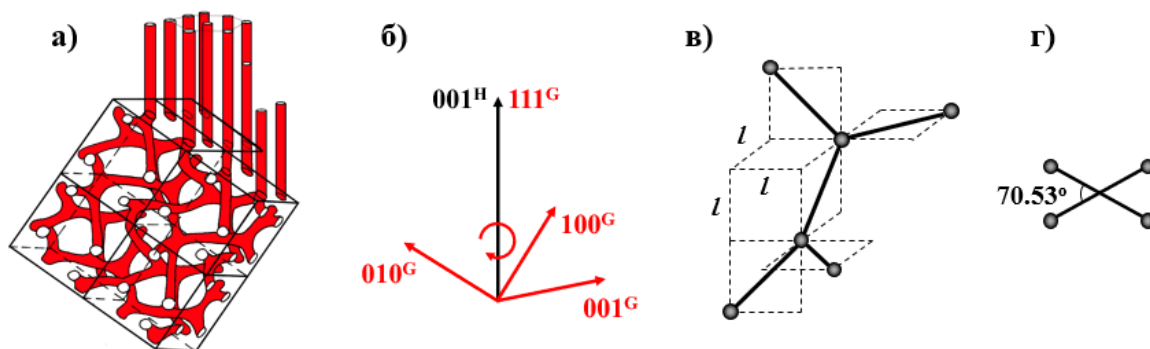


Рисунок 19. а) – Схема перехода из двумерной колончатой в трехмерно упорядоченную $Ia\bar{3}d$ фазу; б) – взаимная ориентация кристаллографических осей колончатой и гироидной фаз с учетом обнаруженных эпитаксиальных соотношений; в, г) – основная единица гироидной структуры – соединение двух триподов, развернутых относительно друг друга на 70.53° , г) – вид сверху.

1.2.4. Строение гироидной мезофазы, образованной монодендронами с фторированными алкильными окончаниями

Наблюдаемые отношения межплоскостных расстояний, характерное азимутальное распределение интенсивности рефлексов (как угловое положение, так и относительная интенсивность дифракционных пятен) однозначно определяют симметрию $Ia\bar{3}d$ высокотемпературной кубической фазы. Однако существует ряд особенностей рентгеновского рассеяния от образцов соединения **VIII**, который требует дополнительного изучения. Для второго разрешенного рефлекса 220 кубической решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ характерна шеститочечная картина, так как все плоскости (220) можно разбить на две группы по отношению к направлению $[111]$: шесть плоскостей с суммой индексов, равной нулю, дают вклад в экваториальную часть рефлекса, в то время как остальные шесть – в четыре дифракционных пятна, расположенных под углами $\pm 35.26^\circ$ и $\pm(180 - 35.26)^\circ$ к меридиану. Таким образом, поскольку имеется восемь плоскостей (111), фактор повторяемости для экваториального пятна ($8 \cdot 6/2 = 24$) в 2 раза больше, чем для диагонального ($8 \cdot 6/4 = 12$), и экваториальные дифракционные пятна в $2 \cdot \sin 35.26^\circ = (2/3)^{1/2} \approx 1.155$ раза интенсивнее остальных.

В то же время, как видно из малоугловой рентгенограммы образца **VIII** (рис. 18), рефлекс 220 состоит из двенадцати дифракционных пятен: наблюдаются дополнительные меридиональные пятна, столь же интенсивные, как и экваториальные, и четыре пятна под углами $\pm 60^\circ$ и $\pm 120^\circ$. В картине рассеяния первого рефлекса 211 можно также заметить дополнительные дифракционные пятна. Не совпадающее с расчетным угловое положение максимумов отмечено звездочками в таблице 5.

Описанные выше отклонения от предсказанных значений для решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ со свободным вращением кристаллитов относительно пространственной диагонали $[111]$ кубической ячейки можно объяснить наличием в образце дополнительной кристаллографической оси вращения

$[1\bar{1}0]$, направленной вдоль оси вытяжки: в материале сосуществуют две текстуры с взаимно перпендикулярным расположением “кристаллических” доменов. Слабые рефлексы 10 гексагональной фазы, которые можно заметить на меридиане рентгенограммы (рис. 18), служат подтверждением предлагаемой схемы.

Аналогично текстуре с осью вращения вокруг направления $[111]$ двойниковая текстура характеризуется специфическим распределением интенсивностей рассеяния, что требует обязательного учета при реконструкции распределения электронной плотности, поэтому ниже большое внимание уделено данному аспекту.

Плоскости $(2\bar{2}0)$ и $(\bar{2}20)$ параллельны оси $[1\bar{1}0]$, (220) и $(\bar{2}\bar{2}0)$ – перпендикулярны, а остальные восемь плоскостей семейства (220) расположены под углами $\pm 60^\circ$ и $\pm 120^\circ$ к меридиану и соответствуют шеститочечной картине, которая наблюдается при гексагональной упаковке цилиндров, перпендикулярных оси вытяжки. Поскольку имеется 12 плоскостей (110) этой текстуры, фактор повторяемости для экваториального и меридионального пятен равен $12 \cdot 2/2 = 12$, а для диагонального – $12 \cdot 8/4 = 24$.

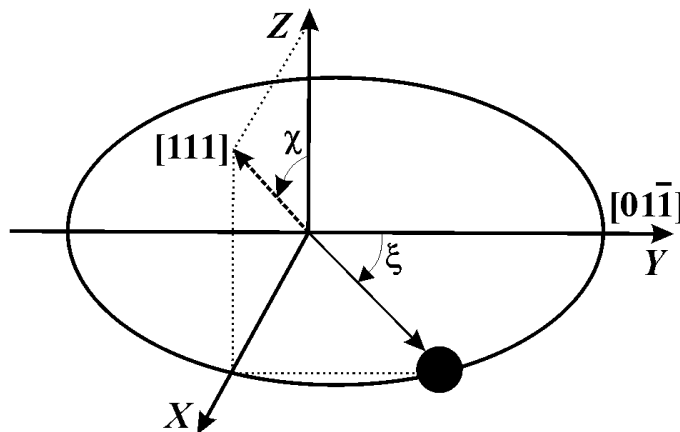


Рисунок 20. Взаимное расположение осей свободного вращения в двойниковой гироидной текстуре и используемой системы координат. Угол ξ определяет азимутальное направление на дифракционное пятно рефлекса (220) относительно оси $[01\bar{1}]$, угол χ фиксирует поворот вокруг оси второй структуры.

Таким же образом был проведен анализ азимутального распределения интенсивностей рефлекса 211 для двойниковой текстуры. Множество плоскостей (211) распадается на четыре подмножества.

1. Нормали к восьми плоскостям с $h \times k = -2$ ориентированы под углами $\pm 30^\circ$ и $\pm(180 - 30)^\circ$ к вектору $[1\bar{1}0]$. Этот рефлекс хорошо заметен на рентгенограмме образца соединения **VIII**.
2. Четыре плоскости с $h \times k = -1$ дают при вращении относительно направления $[1\bar{1}0]$ отражения под углами $\pm 54.7^\circ$ и $\pm(180 - 54.7)^\circ$ к меридиану. Вследствие их небольшой интенсивности и близости к рефлексу 211, полученному вращением относительно направления $[111]$, эти дифракционные пятна трудно различимы.
3. Восемь плоскостей с $h \times k = 2$ рассеивают рентгеновские лучи под углами $\pm 73.2^\circ$ и $\pm(180 - 73.2)^\circ$ к меридиану и составляют, как видно из рис. 18, вместе с двумя рефлексами текстуры $[111]$ почти однородную дугу.
4. Остальные четыре плоскости перпендикулярны вектору $1\bar{1}0$. Соответствующие им дифракционные пятна расположены на экваторе рентгенограммы.

При анализе интенсивности дифракционных пятен в двойниковой гироидной текстуре со свободным вращением относительно осей $[111]$ и $[01\bar{1}]$ учет фактора повторяемости и фактора Лоренца является отдельной задачей. Сложность такого учета заключается в том, для двойниковых кристаллитов свободное вращение обратной решетки происходит вокруг направления $[01\bar{1}]$, которое в свою очередь свободно вращается относительно $[111]$ (рис. 20): пусть угол ξ характеризует азимутальное направление на дифракционное пятно относительно оси $[01\bar{1}]$. Тогда косинус угла γ между вектором $(\sin\xi, \cos\xi, 0)$, определяющим это направление, и направлением $[111]$ $(\sin\xi, 0, \sin\xi \operatorname{ctg}\chi)$ равен

$$\cos\gamma = \sin\xi \cdot \sin\chi$$

(99)

где ξ принимает значения 0 и π для меридионального рассеяния, $\pi/2$ и $3\pi/2$ для экваториального и $\pi/3, 2\pi/3, 4\pi/3, 5\pi/3$ для диагональных пятен рефлекса 220.

На рис. 21 показаны картины рассеяния от монокристаллов $Ia\bar{3}d$ фазы при их вращении вокруг оси $[01\bar{1}]$. Последовательные повороты оси $[111]$ на угол $\chi = 0^\circ$ (а), 54.74° (б) и 70.53° (в) обуславливают пересечение всех возможных дифракционных пятен рефлекса 220 со сферой Эвальда.

Два экваториальных рефлекса 022 и $0\bar{2}\bar{2}$ встречаются при повороте на угол 54.74° (рис. 21б), давая вклад в два дифракционных пятна. Так как существует 12 различных плоскостей семейства (110) , для каждой из которых справедлив проводимый анализ, интенсивность этих пятен пропорциональна

$$\frac{I_e^{110}}{I_0} = \frac{12 \cdot 2}{2 \cdot \sin(\arccos(\sin 54.74^\circ \cdot \sin 90^\circ))} = 20.8$$

(100)

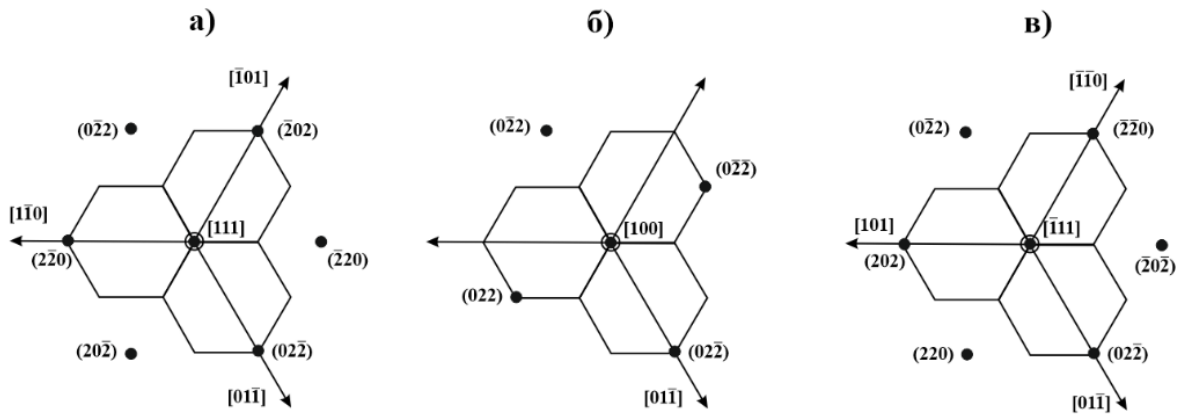


Рисунок 21. Последовательные повороты вокруг оси $[01\bar{1}]$, которая перпендикулярна направлению $[111]$, на угол $\chi = 0$ (а), 54.74 (б) и 70.53° (в). Каждая картина соответствует плоскому сечению кристаллической решетки в обратном пространстве.

Здесь и в дальнейшем принимали фактор Лоренца равным

$$L = \frac{1}{\sin\gamma}$$

(101)

где γ – азимутальное положение дифракционного пятна относительно оси 111, пренебрегая зависимостью от угла рассеяния, поскольку изучаются относительные интенсивности пятен одного и того же рефлекса.

Четыре диагональных пятна образованы отражением от восьми плоскостей (220), четыре из которых встречаются на рис. 21а, а четыре – на рис. 21в. Таким образом, для диагональных пятен имеем

$$\frac{I_d^{110}}{I_0} = \frac{12}{4} \cdot \left(\frac{4}{\sin(\arccos(\sin 0^\circ \cdot \sin 60^\circ))} + \frac{4}{\sin(\arccos(\sin 70.53^\circ \cdot \sin 60^\circ))} \right) = 32.8 \quad (102)$$

Для меридиональных рефлексов $(0\bar{2}2)$ и $(02\bar{2})$ фактор Лоренца пропорционален величине [268]

$$L = \frac{1}{0.815 \cdot \beta} \quad (103)$$

(β – азимутальная полуширина дифракционного пятна, выраженная в радианах). Используя денситограмму рентгенограммы на рис. 18, получаем $\beta = 14^\circ = 0.244$ рад, и

$$\frac{I_m^{110}}{I_0} = \frac{12}{0.815 \cdot \beta} = 60.3 \quad (104)$$

Аналогичный анализ, проведенный для текстуры с вращением относительно оси 111, дает следующие результаты. Существует восемь плоскостей семейства (111), при этом шесть плоскостей (220) дают вклады в два экваториальных пятна, а шесть – в четыре диагональных, расположенных под углами $\pm 35.26^\circ$ и $\pm(180 - 35.26)^\circ$ к меридиану. Таким образом,

$$\frac{I_e^{111}}{I_0} = \frac{8 \cdot 6}{2} = 24 \quad (105)$$

$$\frac{I_d^{111}}{I_0} = \frac{8 \cdot 6}{4 \cdot \sin 35.26^\circ} = 20.8$$

(106)

Сравнивая выражения (100), (102), (104), (105), (106) и экспериментально определенные относительные интенсивности дифракционных пятен (таблица 5), определяли долю x текстуры с вращением относительно оси [111] в общем рассеянии от кристаллитов гироидной фазы. Для диагональных пятен двух текстур получали следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{I_d^{111}}{I_{\text{ЭКВ}}} = \frac{x \cdot 20.8}{I_{\text{ЭКВ}}} = 0.6 \\ \frac{I_d^{110}}{I_{\text{ЭКВ}}} = \frac{(1-x) \cdot 32.8}{I_{\text{ЭКВ}}} = 0.48 \end{cases}$$

(107)

откуда

$$x = 0.66 \text{ и } I_{\text{ЭКВ}} = 22.98$$

(108)

Относительные интенсивности дифракционных пятен, рассчитанные из параметров (108), приведены в таблице 5. Такой же анализ был проведен для рефлекса (211). Хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных теоретически интенсивностей дифракционных пятен является дополнительным подтверждением правильности принятой модели строения двойниковой гироидной структуры в образцах дендронов VIII.

Наличие дополнительной оси вращения может быть связано с эффектом двойникования “кристаллитов” $Ia\bar{3}d$ фазы. Как было установлено нами выше, переход из двумерно упорядоченной колончатой в трехмерную кубическую фазу происходит вследствие возникновения с ростом температуры длинноволновых флуктуаций диаметра цилиндров, которые в свою очередь обусловлены микросегрегацией и взаимным упорядочением фторированных углеродных атомов в алифатических окончаниях, приводящих к образованию отдельной непрерывной фазы.

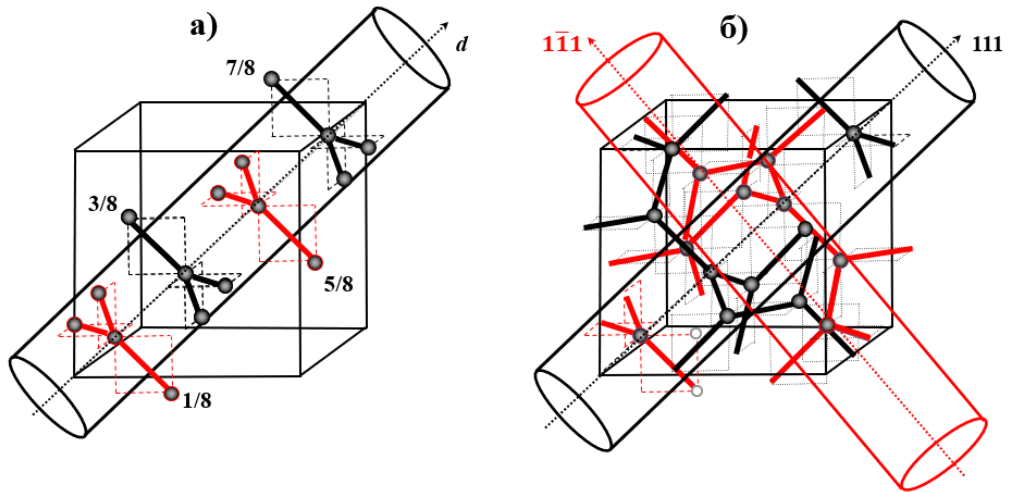


Рисунок 22. Механизм двойниковогоания “кристаллитов” гироидной фазы: а) – триподы двух взаимонепересекающихся сеток, расположенные вдоль диагонали куба. Показано взаимное расположение цилиндров колончатой фазы и кристаллической решетки гироидной фазы при эпитаксиальных соотношениях $d_{211}^{K\Phi} = d_{10}^{L\Phi}$; б) – морфология гироидной фазы. Трипод, отмеченный пунктиром, при охлаждении может служить причиной образования нового цилиндра, из которого при увеличении температуры формируется двойниковый кристаллит гироидной фазы.

При этом оси цилиндров, состоящих из ароматических мезогенных групп в исходной двумерной решетке, совпадают с пространственной диагональю $[111]$ кубической ячейки, так как это направление обладает наибольшей плотностью заполнения веществом [38]. Однако увеличение амплитуды флуктуаций диаметра цилиндров может привести к нарушению связности колонн вдоль оси вытяжки и формированию протяженных структур в перпендикулярном направлении. Направление $[1\bar{1}0]$ в трехмерной ячейке, перпендикулярное к оси $[111]$ и совпадающее с направлением одной из ветвей трипода, является стерически наиболее выгодным для формирования перпендикулярных к оси вытяжки “цилиндров” и соответственно новых “кристаллитов” $Ia\bar{3}d$ фазы. В таких “кристаллитах” ось $[1\bar{1}0]$ параллельна оси $[111]$ “кристаллитов”, полученных за счет эпитаксиального роста, а произвольное расположение цилиндров в плоскости, перпендикулярной к оси вытяжки, воспринимается как их свободное вращение относительно направления $[1\bar{1}0]$. Упомянутые выше слабые меридиональные рефлекссы, соответствующие гексагональной фазе (рис. 18), служат дополнительным подтверждением предложенного механизма двойниковогоания.

Другой причиной образования сложной текстуры с осью вращения $[1\bar{1}0]$ может быть вытяжка исходного изотропного образца – “пластическое” течение цилиндров в одноосном механическом поле приводит к их взаимной ориентации в основном вдоль оси вытяжки. Однако для колонн, образующих значительные углы с осью вытяжки, такой разворот невозможен, и они ориентируются перпендикулярно направлению оси.

Образование трехмерно упорядоченных структур ($Pm\bar{3}n$, $Im\bar{3}m$ [30], $Ia\bar{3}d$ [121], $P4_2/mnm$) обнаружено для большого числа дендронов на основе галловой кислоты. Показано [261], что угол при основании конуса является важнейшим параметром, определяющим размеры формирующейся мицеллы и количество молекул в ней. Так, при повышении температуры возрастает количество гош-конформеров в алкильных окончаниях и соответственно уменьшается их длина, что приводит к увеличению эффективного конического угла молекулы – размер мицеллы при нагревании уменьшается. Данный механизм объясняет отрицательный коэффициент температурного расширения кубической мезофазы, обнаруженный и описанный нами ранее. Для молекул соединения **VIII** конический угол исходно невелик, поэтому в широком диапазоне температур термодинамически стабильной для него является колончатая фаза. Так как этиленоксидные спейсеры расположены у вершины конического угла, образованного молекулой, электронная плотность здесь высока. Как уже было отмечено выше, при повышении температуры происходит сегрегация фторированных окончаний, что приводит к изменению формы молекулы – угол при основании увеличивается, и в области этиленоксидных спейсеров электронная плотность уменьшается. Кроме того, уменьшается кривизна межфазной границы. При объемной доле фторированных областей $f \sim 45\%$ это способствует формированию биконтинуальной структуры с нулевой средней кривизной, в которой одна фаза представляет собой пару взаимопроникающих (*rod-like*) сеток, помещенных в матрицу другой. Увеличение количества фторированных атомов в алкильном окончании, равносильное изменению энергии

межфазного взаимодействия, и соответственно кривизны поверхности (конического угла молекулы) может привести к переходу не в гироидную, а в ламеллярную фазу.

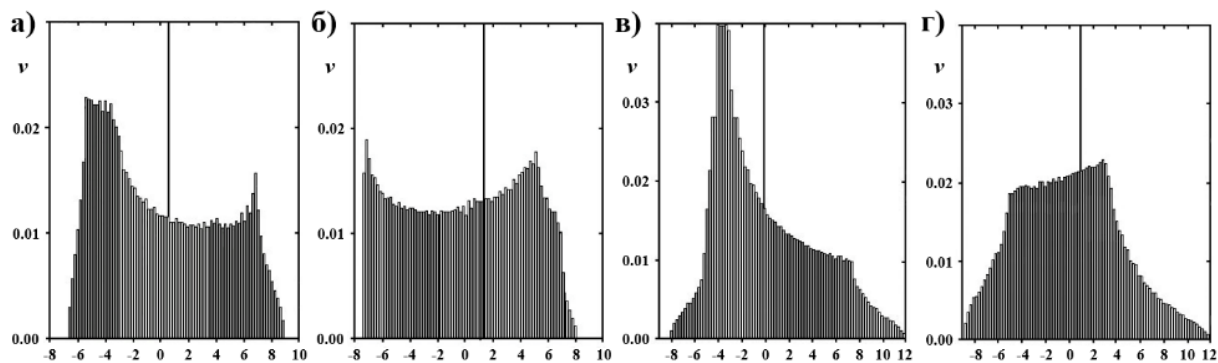
Подобную структуру наблюдали также в липидах [30] и блок-сополимерах [269]. В настоящее время интенсивно развиваются экспериментальные [270,271] и теоретические [269,272] методы для анализа биконтинуальных структур, а также вычислительные методики [273-275] для интерпретации экспериментальных результатов. Явный прогресс в указанном направлении наметился сразу же после выхода работы Скривена [276], в которой было предложено использовать биконтинуальные структуры Шварца, Неовиуса и Шена для описания поведения и структуры реальных физико-химических систем: микроэмульсий, растворов ПАВ и липидов.

При применении метода РЭП к такой системе в качестве основного критерия при выборе правильной комбинации фаз весьма удобно использовать сравнение теоретических и рассчитанных гистограмм электронной плотности. Учитывая, что 42% объема молекулы VIII приходится на плотную фторированную часть, линейный размер которой для полностью выпрямленного монодендрона составляет примерно 20% его длины ($l = 3.9$ нм), и меньше разрешения метода (дальний наблюдаемый рефлекс 332), можно предположить общий вид гистограмм распределения электронной плотности. Они должны представлять собой два выраженных пика приблизительно одинаковой площади. Пик высокой плотности соответствует группам CF_n , а пик низкой плотности – алифатическим окончаниям и остальной части молекулы.

Для расчета распределения электронной плотности использовали два наиболее сильных рефлекса 211 и 220, принимая интенсивность остальных рефлексов 400, 420 и 332 не выше 3÷5% интенсивности рефлекса 211. Гистограммы (рис. 23) были построены из рассчитанных карт РЭП после деления элементарной ячейки на $\sim 5 \cdot 10^5$ элементов и вычисления электронной плотности в каждом из них. Отмеченным выше требованиям отвечает только

одна, изображенная на рис. 23а. Именно для нее и для гистограммы на рис. 23б нормированный четвертый момент имеет минимальное значение, равное 1.8. Важно подчеркнуть, что после определения симметрии решетки линейное разрешение метода не имеет решающего значения для восстановления РЭП. Отсутствие дальних рефлексов может являться простым следствием значительных паракристаллических нарушений [277].

В ряде случаев применение правил симметрии, соответствующих той или иной группе симметрии, приводит к тому, что половина структурных факторов некоторого рефлекса hkl имеет один фазовый множитель, а другая половина – противоположный [228,277]. Согласно выражению (5), этот факт может оказать значительное влияние на распределение электронной плотности. Например, для расчета карт распределения электронной плотности в гироидной мезофазе монодендрона необходим “правильный” выбор знака фаз для отражений от 24 плоскостей самого интенсивного пика 211, в случае которого двенадцати плоскостям следует поставить в соответствие положительный, а остальным двенадцати – отрицательный фазовый множитель.



$\Delta\rho$, пр. ед.

Рисунок 23. Гистограммы распределения электронной плотности. Вычисления основаны на интенсивностях рефлексов (211), (220) и (400) с соответствующими фазовыми комбинациями: а – (–, –, +), б – (–, +, +), в – (–, –, –) и г – (–, +, –).

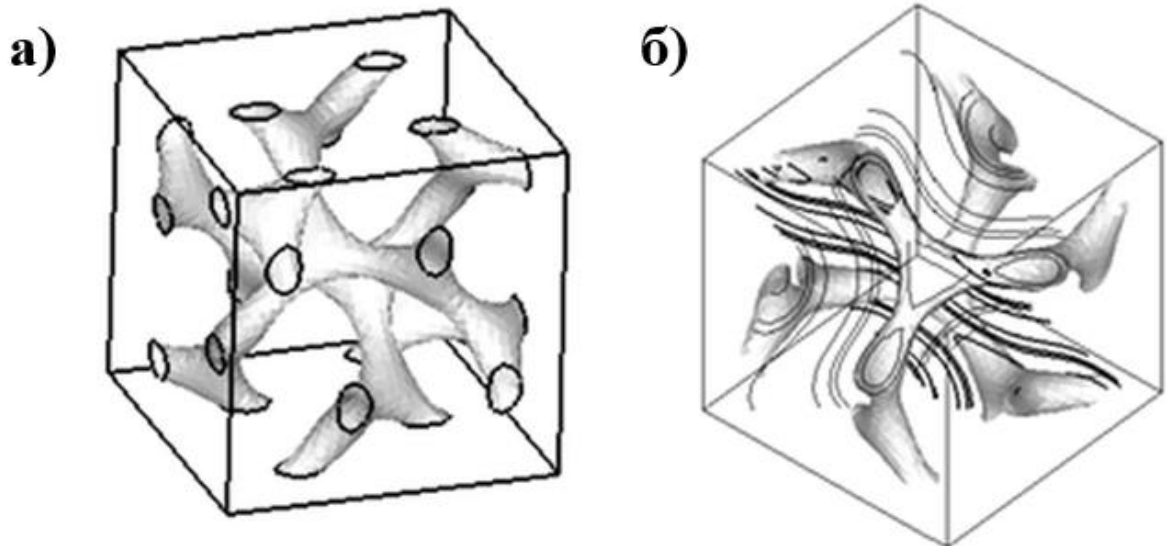


Рисунок 24. Трехмерные периодические поверхности симметрии $Ia\bar{3}d$ в нодальном приближении: $0.8 (\sin 4\pi x \cos 2\pi y \sin 2\pi z + \sin 4\pi y \cos 2\pi z \sin 2\pi x + \sin 4\pi z \cos 2\pi x \sin 2\pi y) - 0.2 (\cos 4\pi x \cos 4\pi y + \cos 4\pi y \cos 4\pi z + \cos 4\pi z \cos 4\pi x) = 0.8$. Порядок одной гироидной поверхности равен $g = 6$. На рис. б жирными линиями показаны сечения нодальных поверхностей плоскостью (211) , тонкими – плоскостью (111) .

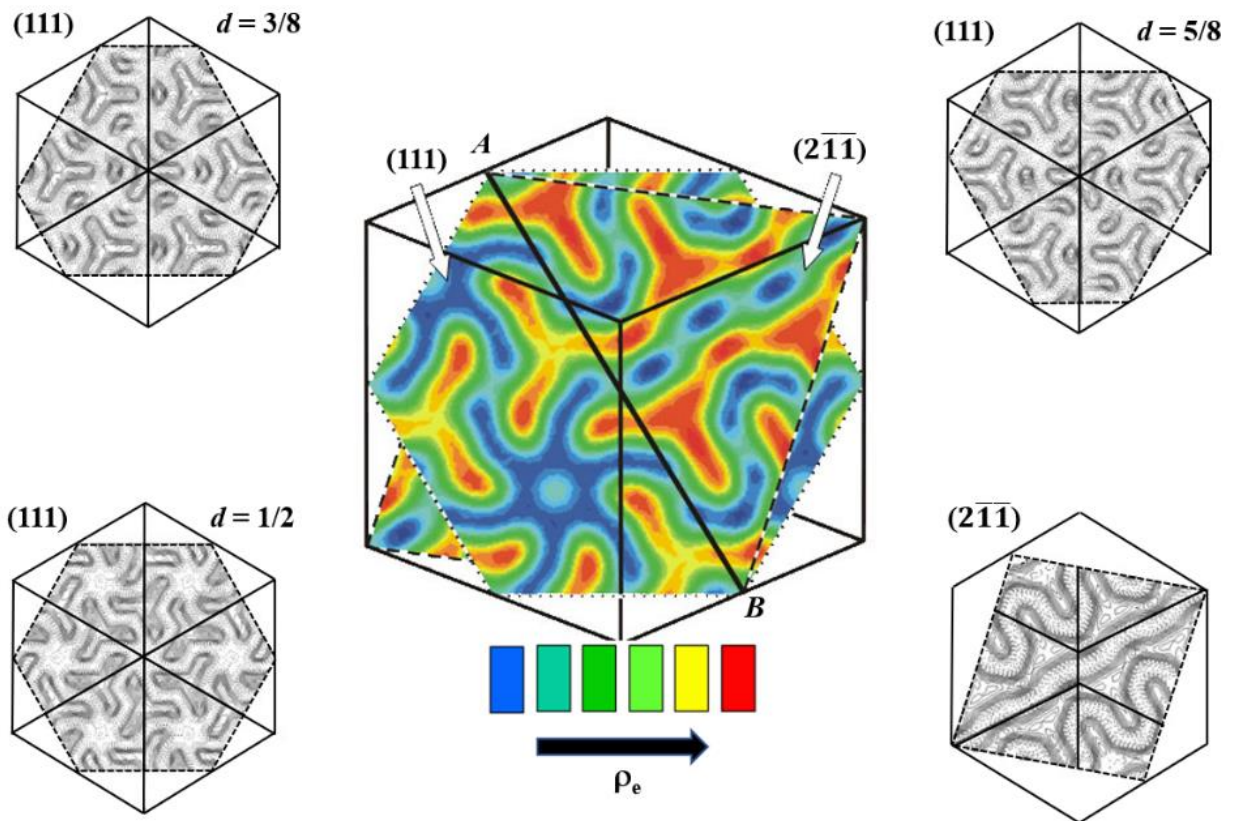


Рисунок 25. Распределение электронной плотности в гироидной $Ia\bar{3}d$ фазе, сформированной соединением VIII при 85°C . Показан куб, содержащий восемь элементарных ячеек. На боковых картинах представлены изоконтурные карты сечений такого куба, перпендикулярных его пространственной диагонали (d – расстояние вдоль диагонали в параметрах ячейки).

На рис. 24 изображена двойная гироидная фаза, представляющая собой два взаимно непересекающихся разветвленных на три направления трубопровода, закрученных в левую и правую спирали. Отметим, что в такой системе есть центр инверсии, что позволяет отнести эту поверхность к $Ia\bar{3}d$ симметрии. В гироиде Шена центра инверсии нет, поэтому выражение “двойная гироидная” (*double gyroid*) мезофаза более верное с теоретической точки зрения. Сопоставление экспериментальных карт РЭП в элементарной ячейке монодендрона, имеющих характерные узоры проекций на плоскости (211) и (111) в виде двойных волн и триподов соответственно, показало хорошее согласие с рассчитанными сечениями нодальных поверхностей (рис. 24) для решеток симметрии $Ia\bar{3}d$:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl}(x,y,z) = & \cos[2\pi(h+k+l)/4] \{ \cos 2\pi(hx+l/4) \cos 2\pi(ky+h/4) \cos 2\pi(lz+k/4) + \\
 & \cos 2\pi(hy+l/4) \cos 2\pi(kz+h/4) \cos 2\pi(lx+k/4) + \cos 2\pi(hz+l/4) \cos 2\pi(kx+h/4) \\
 & \cos 2\pi(ly+k/4) + \{ \cos[2\pi(h+k+l)/4] [\cos 2\pi(kx+l/4) \cos 2\pi(hy+k/4) \cos 2\pi(lz+h/4) + \\
 & \cos 2\pi(ky+l/4) \cos 2\pi(hz+k/4) \cos 2\pi(lx+h/4) + \cos 2\pi(kz+l/4) \cos 2\pi(hx+k/4) \\
 & \cos 2\pi(ly+h/4)] \} \} \quad (109)
 \end{aligned}$$

Видно, что для нечетных l и четных $h=4N-2l$ (N - натуральное число) отражений (hll), знаки фаз для половины рефлексов 211 (а также половины рефлексов 332), будут противоположными. Это обстоятельство и принимали во внимание при расчете карт РЭП в элементарной ячейке монодендрона.

На рис. 25 приведены рассчитанные карты РЭП в элементарной ячейке монодендрона при 85°C. Сплошные линии отвечают положительной электронной плотности, а пунктирные – отрицательной. Вид проекции на плоскость (211) является характерным для двойной гироидной мезофазы, и представляет собой две волны, одна из которых имеет вдвое большую амплитуду. При понижении температуры наблюдается детализация карт РЭП за счет уменьшения теплового движения молекул и их упорядочения друг относительно друга. Секторообразные молекулы соединения VIII расположены перпендикулярно стенкам взаимопроникающих трубок. Из значений макроскопической плотности материала в двойной гироидной фазе

и параметров элементарной ячейки гироидной решетки было оценено число монодендронов в элементарной ячейке ~ 900 . Длина полностью выпрямленных молекул VIII монодендрона составляет 3.9 нм. Для подтверждения предложенной модели полезным является использование представления Вейерштрасса, согласно которому безразмерная площадь поверхности A^* , приходящаяся на элементарную ячейку, равна [278]:

$$A^* = \frac{A}{a^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1+r^2}{r} = 3.091; \quad r = \frac{K\left(\frac{1}{2}\right)}{K\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)} \quad (110)$$

где A – площадь поверхности биконтинуальной структуры, a – параметр элементарной ячейки, $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. Длину молекулы можно представить, как отношение объема элементарной ячейки к площади поверхности биконтинуальной структуры:

$$l = \frac{a^3}{A} = \frac{a}{A^*} \quad (111)$$

Подставляя экспериментальное значение для $a = 12.2$ нм, получим $l = 3.9$ нм, что хорошо согласуется с результатами моделирования и предположением о жесткой секторообразной форме молекулы.

Полученные карты распределения электронной плотности показали, что области повышенной электронной плотности, состоящие из фторированных алифатических окончаний, образуют двойную гироидную спираль. Ее формирование при температуре, близкой к температуре изотропизации, связано с тенденцией к сегрегации фторированных окончаний при нагревании. На рис. 25 приведены проекции распределения электронной плотности на взаимно перпендикулярные плоскости $(2\bar{1}\bar{1})$ и (111) в кубе, содержащем восемь элементарных ячеек. Полученные проекции распределения электронной плотности хорошо соответствуют предложенной модели перехода из колончатой в гироидную фазу в соединении VIII. Центральные

части цилиндров, состоящие из этиленоксидных спейсеров, имеют сравнительно низкую электронную плотность, в то время как фторированные алкильные окончания, составляющие около 45 % объема образца – высокую. При повышении температуры эти окончания сегрегируют, образуя узлы гироидной решетки. Центральные части цилиндров хорошо видны на проекции электронной плотности на плоскость $2\bar{1}\bar{1}$. Расстояние между ними составляет 6.2 нм, что хорошо соответствует диаметру цилиндра двумерной колончатой фазы. Хотя аксонометрическая проекция немного искажает взаимное расположение точек, на проекции РЭП на плоскость 111 легко можно наблюдать гексагональную симметрию областей пониженной электронной плотности.

Таким образом, устойчивость термотропных жидкокристаллических фаз в соединениях на основе галловой кислоты определяется энергией взаимодействия между жесткими ароматическими группировками и алифатической матрицей, в которой находятся мезогенные супрамолекулярные агрегаты. Стабилизация надмолекулярных структур может осуществляться не только за счет ван-дер-ваальсовых, но и за счет других взаимодействий – фторофобного эффекта [128,258,279] или ионных сил.

1.2.5. Метастабильность гироидной фазы

Оказалось, что гироидная фаза является метастабильной и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры. На рис. 26 приведены малоугловые дифрактограммы образца **VIII** при различных температурах во втором цикле нагревания. Как видно, соотношение интенсивностей рефлексов 10 гексагональной и 211 гироидной фаз остается практически постоянным, поэтому можно предположить, что изменение температуры во втором цикле нагревания практически не влияет на долю гироидной фазы в образце. Трансформация гироидной фазы в колончатую происходит лишь при приложении дополнительного механического напряжения. Этот факт можно

объяснить высокой степенью симметрии гироидной фазы, затрудняющей образование зародышей менее симметричной колончатой. Лишь наложение силового поля приводит к переходу гироидной фазы в колончатую.

Отметим также, что вещество в гироидной фазе обладает отрицательным линейным коэффициентом термического расширения ($-7.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) в очень широком температурном диапазоне (от комнатной температуры до 85°C), по модулю большим, чем для колончатой фазы в том же образце ($-5.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). При этом параметр кубической решетки падает с 12.56 до 11.91 нм (диаметр колонны, равный 6.10 нм при комнатной температуре, изменился до 5.13 нм при температуре изотропизации). Для объяснения такого поведения образца, состоящего из смеси неупорядоченной колончатой и гироидной фаз, можно применить предложенный нами подход [127]. Мы предполагаем, что повышение температуры в веществе способствует “размораживанию” нескольких мод колебаний фторированных алкильных окончаний, что делает их более гибкими. Вследствие фторофобного эффекта эти окончания, в исходном состоянии частично упорядоченные, сегрегируют в отдельную “фазу”. Повышение температуры в интервале $15 \div 85^\circ\text{C}$ приводит к компактизации этой фазы. Вследствие химической связи фторированных алкильных окончаний и ароматических групп все вещество в кубической фазе в целом обладает отрицательным коэффициентом термического сжатия.

Таким образом, проведенные исследования монодендронов на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями показали наличие в материале термотропного фазового перехода из двумерно упорядоченной гексагональной в трехмерно упорядоченную гироидную кубическую фазу симметрии $Ia\bar{3}d$. Оказалось, что гироидная фаза является метастабильной и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры, и лишь наложение силового поля в образце приводит к переходу гироидной фазы в двумерную колончатую.

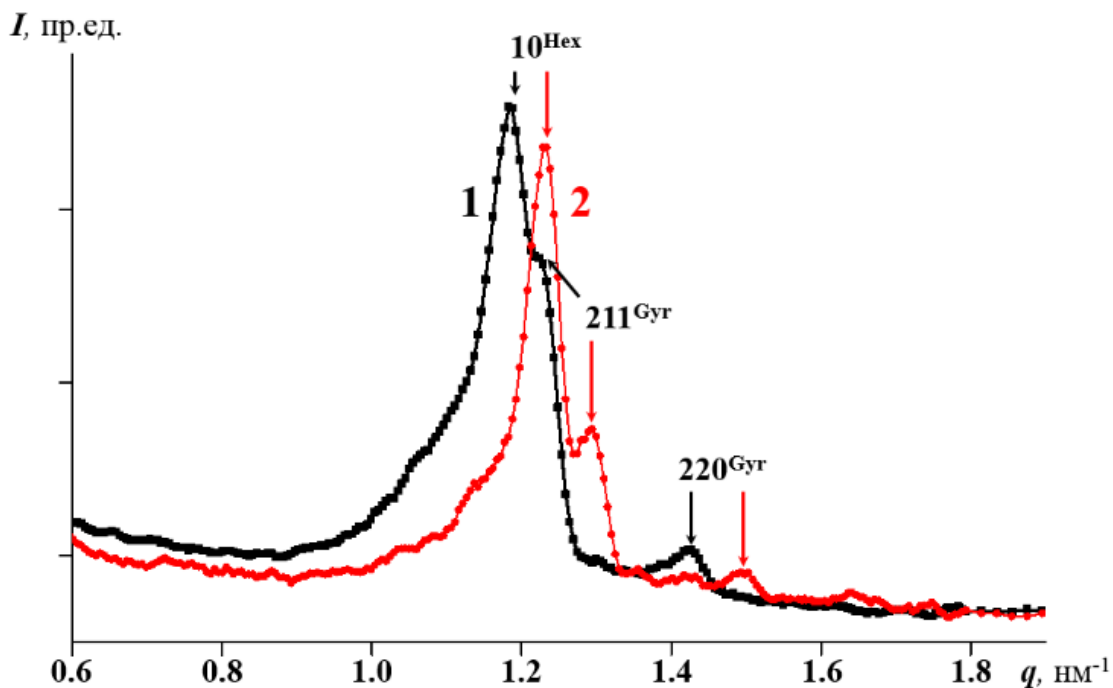


Рисунок 26. Профили малоуглового рентгеновского рассеяния от образца соединения **VIII** при комнатной температуре (1) и при 85°C (2). Стрелками показаны рефлекс 10 двумерной гексагональной фазы (поперечный коэффициент термического расширения $\beta = -5.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) и рефлексы 211 и 220 кубической ($\beta = -7.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Заметно разделение рефлексов 10 и 211 при повышении температуры.

Отметим, что обратимый термотропный переход между кубической ($Pm\bar{3}n$) и двумерной гексагональной фазой обнаружен для секторообразных дендронов второго и третьего поколений [64]. Важно отметить еще раз, что детальное исследование подобных фазовых переходов было выполнено для ряда двойных и тройных сополимеров, например, полиизопрен-полистирол [38], полиизопрен-полистирол-поливинилпиридин [265] при изменении температуры или доли одного из компонентов. Наряду с предсказанной [266] последовательностью фазовых состояний (изотропное \rightarrow объемно центрированная кубическая решетка \rightarrow гексагональная фаза \rightarrow ламеллярная фаза) в условиях слабой сегрегации при сложном температурно-механическом воздействии на образцы наблюдали также образование гексагонально перфорированных слоев и би- или триконтинуальных взаимопроникающих кубических структур симметрии $Ia\bar{3}d$ [265]. Эти метастабильные фазы занимали на фазовой диаграмме температура-состав промежуточное положение между колончатой ЖК фазой и изотропным состоянием. Их

исследование является важным как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

1.3. Сравнительный анализ самосборки полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями различной молекулярной массы в твердом состоянии и в растворах

Для исследования общих закономерностей самоорганизации, связанных с действием слабых нековалентных сил, представляется чрезвычайно интересным определить структуру надмолекулярных объектов не только в конденсированном состоянии, но и в растворах. Так ранее [280] методом статического и динамического светорассеяния изучали растворы в тетрагидрофуране соединения **III** (H12-ABG-PMA) ($M_w = 3.49 \cdot 10^6$). Оказалось, что радиус инерции частиц при температуре 25°C составлял $R_g = 79.7$ нм, а гидродинамический радиус – $R_h = 50.4$ нм. Для полиметилметакрилата той же степени полимеризации СП = 3245 значения радиуса инерции гауссова клубка существенно меньше: $R_g = 21.0$ нм и $R_h = 13.5$ нм соответственно. Резкое увеличение R_g и R_h связано с увеличением жесткости полимерной цепи в **III** из-за сильного стерического отталкивания присоединенных дендритных боковых групп.

Важным вопросом является сравнительное изучение процессов самоорганизации вещества в твердом состоянии и в растворе, а также определение влияния молекулярной массы полимера на его способность к самосборке. Для определения характера взаимодействия мезогенных групп между собой и их взаимной упаковки были исследованы форма и размер образующихся надмолекулярных агрегатов. Одной из главных методик при исследовании объектов с размером от десятых долей до сотен нанометров является метод малоуглового рентгеновского рассеяния. В отличие от других методик, он не требует удаления растворителя при подготовке образцов к эксперименту. Такая процедура часто приводит к нарушению формы и/или структуры растворенных надмолекулярных частиц, что делает результаты эксперимента неоднозначными. Кроме того, рентгеновские лучи в

большинстве случаев являются наиболее щадящими для частиц, связанных слабыми нековалентными взаимодействиями. Разработанные к настоящему времени аналитические и вычислительные методики обработки и интерпретации экспериментальных данных [281-285], делают метод малоуглового рентгеновского рассеяния чрезвычайно плодотворным для решения поставленных нами задач.

1.3.1. Самосборка соединения IV (H12-ABG-0EO-PMA)

в твердом состоянии

При комнатной температуре образцы H12-ABG-PMA характеризуются неупорядоченной колончатой ϕ_h – фазой, переход в изотропное состояние происходит при $\sim 110^\circ\text{C}$. В аналогичном соединении **III** (H12-ABG-PMA), отличающемся от полимера **IV** наличием между полимерной цепью и АВG-группой гибкого спейсера из четырех этиленоксидных групп, температура перехода порядок-беспорядок была ниже ($T \approx 95^\circ\text{C}$), так как развязка упрощает разориентацию мезогенных групп при повышении температуры. Теплота перехода порядок – беспорядок составляет ~ 1 Дж/г для обоих веществ, что является типичным для жидкокристаллических мезофаз [257].

Диаметр цилиндров колончатой фазы, рассчитанный из положения максимума первого малоуглового рефлекса 10, равен 5.1 нм (рис. 27). Рефлексы 11 и 20 слабо выражены, что связано с несовершенством двумерной решетки, о чем свидетельствует и значительная ширина рефлекса 10. Как было показано выше, в соединении **IV** при комнатной температуре наблюдали упорядоченную колончатую ϕ_{oh} фазу с диаметром цилиндров 5.9 нм, которая лишь при 42°C переходила в неупорядоченную ϕ_h фазу с диаметром колонны 6.2 нм. Так как длина этиленоксидного спейсера, составляющая в выпрямленном состоянии 1.25 нм, неплохо соответствует разнице между диаметрами цилиндров в образцах **III** (H12-ABG-PMA) и **IV** (H12-ABG-0EO-PMA) ($6.2 \text{ нм} - 5.1 \text{ нм} \approx 1.1 \text{ нм}$), можно сделать вывод о сходстве строения цилиндров в этих соединениях.

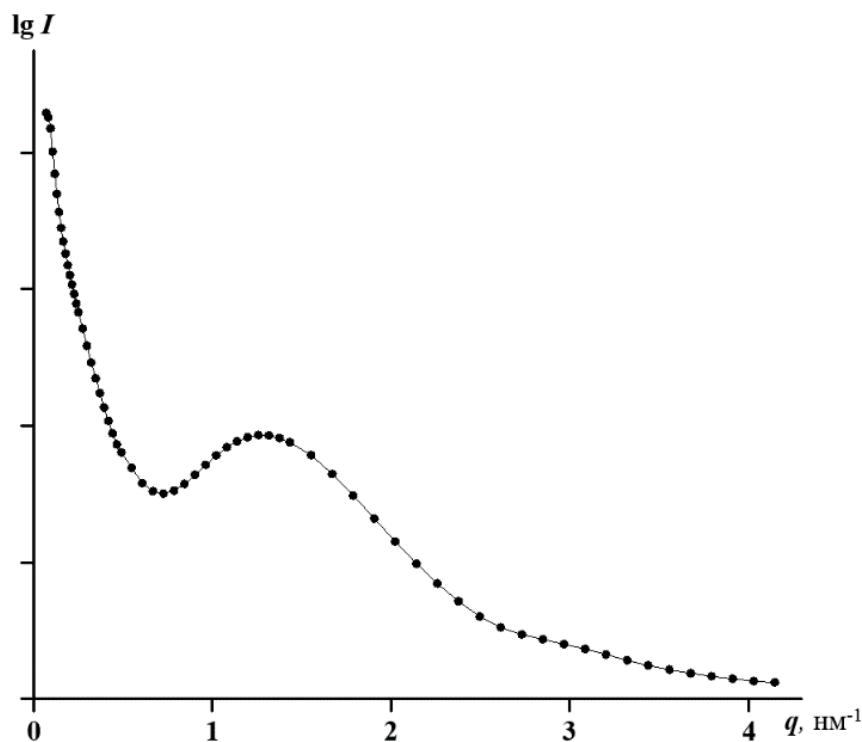


Рисунок 27. Малоугловые кривые рассеяния соединения **IV** при комнатной температуре.

Отмеченные различия в структуре и температурном поведении соединений **III** и **IV** можно легко объяснить отсутствием в **IV** гибкой этиленоксидной развязки – мезогенные группы жестко привязаны к полимерной цепи и, в отличие от полимера **III**, не имеют достаточной свободы движения для взаимной организации в спиральные структуры – упорядоченная колончатая фаза не формируется и одновременно уменьшается размер двумерно упорядоченных доменов.

1.3.2. Самосборка соединения IV(H12-ABG-0EO-PMA) в растворе

Малоугловые данные, полученные для серий растворов высокой (РВМ) и низкой (РНМ) молекулярной массы различной концентрации показали, что в пределах разрешения установки (100 нм) зависимости кривых рассеяния от концентрации вплоть до 8 вес.% не наблюдается. Таким образом, для определения надмолекулярной организации полиметакрилата с объемными боковыми заместителями использовали малоугловые кривые рассеяния однопроцентного раствора.

Форма малоугловых кривых РНМ соответствует рассеянию на компактных частицах с развитой поверхностью (размерность поверхностного

фрактала, вычисленная из наклона линейного участка кривой рассеяния в двойных логарифмических координатах (рис. 28), равна $d_s = 6 - 3.7 = 2.3$. В РВМ можно выделить два характерных масштаба: небольшие компактные частицы с резкими границами ($d_s = 6 - 3.5 = 2.5$) и радиусом инерции $R_g = 4.9$ нм, а также большие агрегаты, представляющие собой масс-фракталы ($d = 1.8$) с радиусом инерции 8.9 нм. Отметим, что длина линейных участков кривых рассеяния сравнительно невелика, что свидетельствует об ограниченности выводов о поверхности самоорганизующихся надмолекулярных агрегатов.

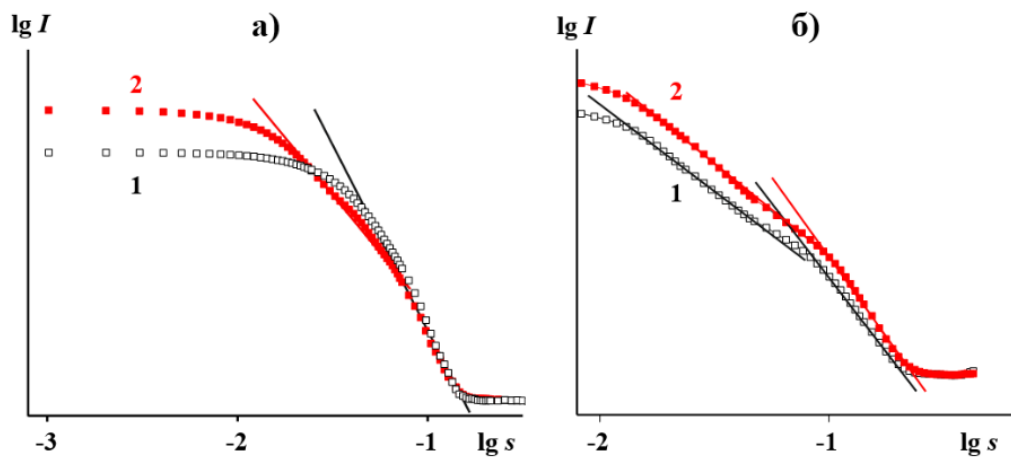


Рисунок 28. Малоугловые кривые рассеяния в двойных логарифмических координатах для соединения IV РНМ (1) и РВМ (2). Концентрация 1% вес. а) свежие растворы; б) выдержанные в течение нескольких месяцев.

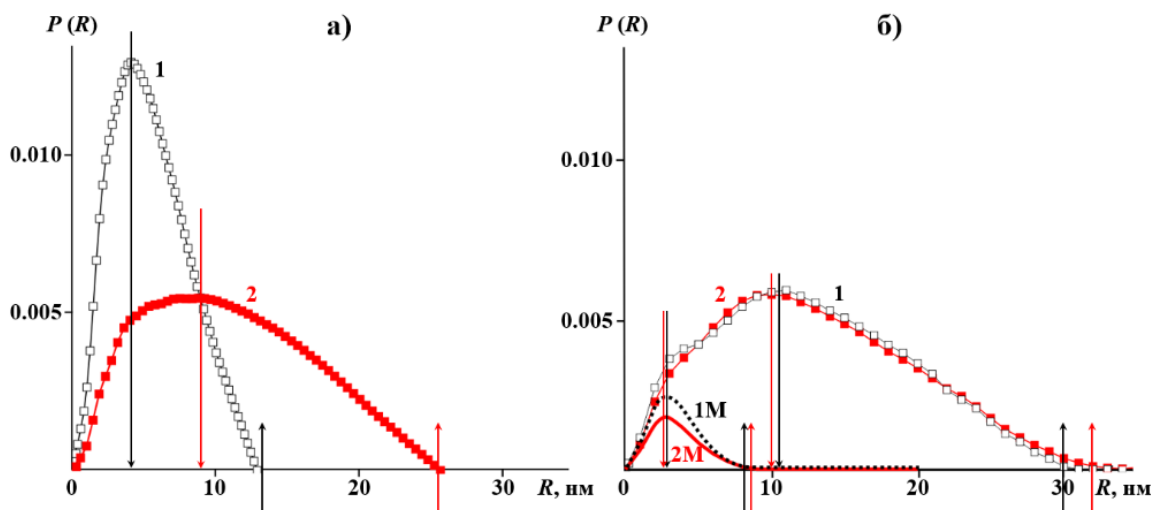


Рисунок 29. Функции распределения по размерам для РНМ (1) и РВМ (2). Показаны вклады малых частиц 1' и 2' для РНМ и РВМ соединения IV соответственно. Концентрация 1% вес. а) свежие растворы; б) выдержанные в течение нескольких месяцев.

Для анализа геометрических параметров частиц полимера в РНМ и РВМ были рассчитаны функции распределения по расстояниям $p(r)$ (рис. 29а) – как показано в экспериментальной части, положение максимумов функции $p(r)$ соответствует минимальному размеру структур, а значение r , при котором $p(r) = 0$, максимальному размеру. В бимодальной кривой $p(r)$ РВМ выделили вклады больших и малых частиц. Отметим, что для полимеров обеих молекулярных масс функции распределения по размерам плотных малых частиц не являются симметричными колоколообразными. Данный факт позволяет сделать вывод, что эти агрегаты не сферические, а скорее имеют вытянутую форму.

Таблица 6. Геометрические характеристики частиц растворов низкой и высокой молекулярной массы соединения **IV** (Н12-АВГ-0ЕО-РМА)

	РНМ				РВМ			
	<i>Большие</i>		<i>Малые</i>		<i>Большие</i>		<i>Малые</i>	
	Свежий	Выдерж.	Свежий	Выдерж.	Свежий	Выдерж.	Свежий	Выдерж.
Наклон кривой в двойных логарифмических координатах, ± 0.1	–	1.8	3.7	3	1.8	1.9	3.5	3
Радиус инерции ($R_g \pm 0.1$) нм	–	10.0	4.5	2.5	8.9	11.0	4.9	2.7
Максимальный размер ($R_{max} \pm 1$), нм	–	30.0	13.2	8.0	25.9	30.0	8.5	8.0
Минимальный размер ($R_{min} \pm 0.5$), нм	–	10.0	4.4	2.6	8.5	10.0	4.4	2.6
Объем V , нм ³ $\pm 3\%$	–	515	330	41	1140	755	420	49
Масса M , кг/моль $\pm 3\%$	–	–*	195	–*	614	–*	247	–*
Количество мономеров в частице	–	–*	189	–*	600	–*	240	–*
Количество молекул в частице	–	–*	9	–*	4	–*	1.6	–*
Плотность ($\rho \pm 0.05$), г/см ³	–	–*	1.01	–*	1.05	–*	0.98	–*

* Абсолютные измерения интенсивности рассеяния не проводились для выдержанных растворов.

Малые размеры компактных частиц приблизительно одинаковы в РНМ ($R_{max} \approx 13.2$ нм и $R_{min} = 4.4$ нм) и РВМ ($R_{max} \approx 8.5$ нм и $R_{min} = 4.4$ нм). Как будет показано ниже, этот размер соответствует диаметру дисков, в которые упакованы мезогенные группы. Он меньше, чем диаметр колонн двумерной

гексагональной фазы, образованной тем же соединением в твердом состоянии ($D = 5.1$ нм) и лишь немного меньше диаметра частиц в растворе тетрагидрофурана ($D = 4.6$ нм) [280], вероятно, вследствие слабого контраста алкильных окончаний с растворителем – гексаном. Как показано в экспериментальной части, метод измерения абсолютной интенсивности рассеяния дает возможность определить массу частиц в растворе. Оказалось, что частица РНМ составлена из 189 мономерных звеньев (9 молекул со степенью полимеризации $СП = 21$). Большая частица в РВМ состоит из четырех молекул (600 мономерных звеньев), а малая частица – из 240 (1.6 молекулы с $СП = 150$). Плотность частиц, рассчитанная из их массы и объема Порода (таблица 6), составляет (1.03 ± 0.05) г/см³, и хорошо согласуется с плотностью вещества в блочном состоянии, что свидетельствует о компактности надмолекулярных агрегатов в РНМ и РВМ.

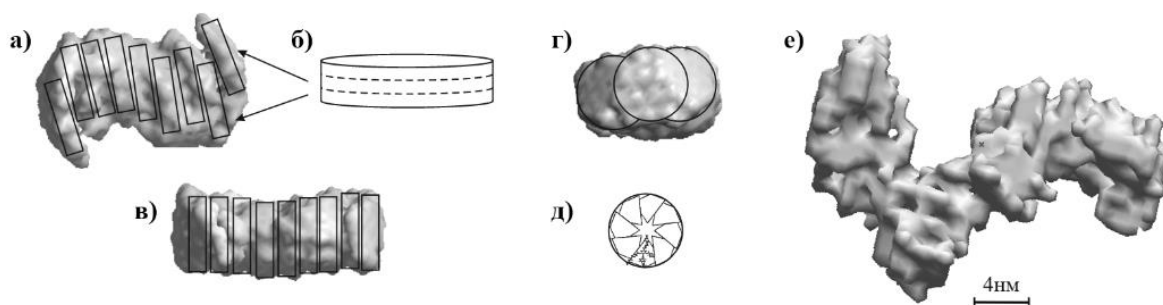


Рисунок 30. Результаты моделирования частицы РНМ (а-д) и РВМ (е) в программе *DAMMIN* – вид сбоку (а, в) и с торца (г). Схематически показано расположение 9 молекул, представляющих собой компактные диски (б, д).

Моделирование формы частиц с помощью программы *DAMMIN* показало (рис. 30), что частица РНМ представляет собой вытянутый объект, представляющий собой цилиндр, разрезанный на несколько дисков, сдвинутых друг относительно друга в направлении, перпендикулярном оси цилиндра. Длина частицы, рассчитанная из известного диаметра цилиндра (R_{\min}) и максимального расстояния между двумя произвольными точками цилиндра (R_{\max}),

$$l = \sqrt{R_{\max}^2 - R_{\min}^2} \quad (112)$$

составляет 12.5 нм, на одну молекулу в частице приходится $12.5 / 9 = 1.39$ нм, или 0.0658 нм на одно мономерное звено. Отметим, что для твердых образцов полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями при комнатной температуре наблюдается спиральное (8₁) строение цилиндров колончатой фазы, толщина одного витка составляет 0.50 нм, или 0.0625 нм на одно мономерное звено. Таким образом, можно предположить, что, так же, как и в твердом состоянии, в гексановом растворе дендроны на основе галловой кислоты формируют стопки, которые, в свою очередь объединяются в протяженные частицы за счет слабых нековалентных взаимодействий мезогенных групп между собой. Видимое уменьшение диаметра стопок вызвано, по нашему мнению, меньшим контрастом растворителя с алифатическими окончаниями мезогенных групп.

Как уже было отмечено выше, в РВМ можно выделить два характерных масштаба структуры. Большие частицы ($R_{\max} \approx 25.9$ нм и $R_{\min} = 8.5$ нм) представляют собой червеобразные структуры, а малые частицы - элементы персистентной длины в большом агрегате. Малый размер больших частиц в РВМ равен удвоенному диаметру молекулы, поэтому можно предположить, что большая частица состоит из двух параллельных цилиндров. Принимая, что в частицах РВМ, так же, как и в РНМ, на одну мезогенную группу приходится 0.0658 нм длины цилиндра, получим, что большая частица РВМ имеет контурную длину $L \approx 19.7$ нм и диаметр $D = 8.5$ нм. Такой цилиндр имеет радиус инерции

$$R_g = \sqrt{\frac{D^2}{2} + \frac{L^2}{12}}$$

(113)

Эта оценка дает значение $R_g = 8.3$ нм и хорошо соответствует экспериментально полученному значению $R_g = 8.9$ нм, что является еще одним подтверждением построенной модели. Следует, однако, отметить, что представление о частицах в растворах РНМ и РВМ, как о правильных круговых цилиндрах, не совсем корректно, так как рассчитанный объем

частиц (таблица 6), существенно выше, чем наблюдался бы для кругового цилиндра с такими же параметрами R_{\max} и R_{\min} .

Отметим, что описанные надмолекулярные цилиндры эволюционируют с течением времени. Этот факт обнаружен при повторном исследовании тех же растворов, выдержанных несколько месяцев при комнатной температуре. В течение этого времени растворы регулярно перемешивались для предотвращения выпадения в осадок крупных надмолекулярных агрегатов.

1.3.3. Влияние времени на надмолекулярные объекты, образованные полимером H12-ABG-PMA в растворах

Как и в случае свежих растворов РВМ и РНМ, для определения надмолекулярной организации растворенного полиметакрилата с объемными боковыми заместителями были использованы малоугловые кривые рассеяния однопроцентного раствора (рис. 28б).

Из анализа наклона полученных зависимостей можно сделать вывод, что в растворах как высоко-, так и низкомолекулярного полимера можно выделить два типа частиц: небольшие компактные частицы (фрактальная размерность $d = 3$) с радиусом инерции $R_g \approx 2.7$ нм и большие агрегаты с фрактальной размерностью $d = 1.9$, и радиусом инерции ~ 10.0 нм. На кривых рассеяния в координатах Кратки, соответственно, имеется по два пика в области малых значений s . Их положения на обеих кривых примерно одинаковы, что позволяет сделать предположение о близости размеров образующихся объектов в растворах высоко- и низкомолекулярного полимера. Важно отметить, однако, что отсутствие концентрационной зависимости рассеяния ограничивает данный вывод, так как он может быть произведен лишь для структур определенного размера, не превышающего разрешение малоугловой камеры.

Для обоих типов объектов функции $p(r)$, так же, как и в свежих растворах, не являются симметричными колоколообразными (рис. 29б) - надмолекулярные агрегаты и больших и малых размеров не являются

сферическими объектами и имеют вытянутую форму. Размеры и больших и малых агрегатов одинаковы в растворах высоко- и низкомолекулярного полимера. Для больших субъединиц они составляют $R_{\max} \approx 30.0$ нм и $R_{\min} = 10.0$ нм, а для маленьких – $R_{\max} \approx 8.0$ нм и $R_{\min} = 2.6$ нм.

Выделим следующие важные моменты эволюции надмолекулярных объектов в растворах полимера **IV**. В РНМ происходит выделение более мелких агрегатов и наблюдаются объекты двух типов. Объем Порода исходной частицы составлял 330 нм^3 . Через несколько месяцев он увеличился до 515 нм^3 , при этом фрактальная размерность объекта изменяется от 3.7 (твердая частица с гладкими границами) до 1.8 (гауссов клубок). В то же время, внутри этого агрегата можно выделить компактные частицы с объемом 41 нм^3 , которые естественно отождествить с одной молекулой низкомолекулярного полимера. Таким образом, можно говорить о нарушении порядка и растворении надмолекулярного агрегата в РНМ. Происходят изменения и в организации мономерных звеньев внутри отдельной молекулы. Она по-прежнему анизотропна и имеет дископодобную форму, однако высота диска увеличивается с 1.65 нм до 2.6 нм (R_{\min} для дисков), а диаметр – с 4.4 нм (R_{\min} для цилиндров) до 7.5 нм (для дисков), вероятно, вследствие ухудшения контакта между мезогенными группами, потери исходной спиральной конформации цилиндра и расположения мезогенных групп перпендикулярно к оси цилиндра.

В РВМ также происходит уменьшение размера малой частицы. Как было показано выше, малая частица в РВМ представляет собой сегмент Куна червеобразного большого агрегата. Существенное уменьшение размеров малой частицы можно интерпретировать, как уменьшение корреляционной длины вследствие разупорядочения взаимного расположения мезогенных групп и соответственного уменьшения жесткости полимерной цепи. Малые частицы в выдержанных в течение нескольких месяцев РВМ и РНМ очень похожи друг на друга, что свидетельствует об универсальности самосборки мезогенных групп на основе галловой кислоты.

При анализе самоорганизации полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями в растворе и в твердом состоянии важно учитывать по крайней мере, определяющих процесс самосборки надмолекулярных структур: взаимодействие ароматических фрагментов и стремление системы к уменьшению поверхностной энергии на границе алкильных окончаний и ароматических групп. Взаимодействие этих факторов определяет переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу, включающий в себя последовательное плавление алкильных окончаний, которое, в свою очередь, приводит к повышению подвижности и разупорядочению мезогенных групп в цилиндрах. Важная стабилизирующая роль матрицы алкильных окончаний проявляется и в том факте, что дендроны с длиной алкильных окончаний менее 10 атомов углерода не формируют колончатых мезофаз. Растворение надмолекулярных частиц, образованных полиметакрилатами с объемными боковыми заместителями на основе галловой кислоты, в хорошем растворителе - гексане – приводит к разупорядочению алкильных окончаний в надмолекулярных колоннах и ухудшает организацию мезогенных групп. Отсутствие гибкого этиленоксидного спейсера между полимерной цепью и ароматическим боковым заместителем также уменьшает релаксационные возможности боковых заместителей при их взаимной организации.

Предложенная модель подтверждается также поведением растворов высокомолекулярного полимера **III**, в которых большая частица имеет такие же размеры, что и в свежем растворе низкомолекулярного полимера, включает в себя четыре молекулы и состоит из двенадцати малых агрегатов (три агрегата на одну молекулу), представляющих собой цилиндрические участки молекулы, аналогичные сегменту Куна в червеобразной модели. Отметим, что самосборка дендронов второго поколения, присоединенных к полиметакрилатной цепи при превышении степени полимеризации некоторой критической величины (порядка 20) имеет место переход полимерной цепи от клубка к полностью выпрямленной конформации. Такой надмолекулярный цилиндр имеет жесткость, намного превышающую

жесткость полиметакрилата (сегмент Куна порядка 8.0 нм). В случае самосборки соединения **IV** длина надмолекулярного цилиндра в лишь 1.5 раза меньше, чем контурная длина соответствующего участка полимера, что свидетельствует о сильно вытянутой конформации цепи.

Более высокая плотность надмолекулярных объектов в растворе высокомолекулярного соединения по сравнению с низкомолекулярным объясняется различным характером взаимодействия мезогенных групп в агрегатах. В растворе низкомолекулярного полимера малые агрегаты связаны друг с другом слабым ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, малые частицы в растворах высокомолекулярного полимера представляют из себя небольшие части молекулы, связанные полимерной цепью, влияние которой сказывается также в деформации формы малой частицы. В отличие от дископодобных малых агрегатов низкомолекулярного полимера, связанных между собой лишь нековалентными взаимодействиями, малые субъединицы высокомолекулярного полимера связаны между собой полимерной цепью, что приводит к необходимой деформации и его вытягиванию в направлении ядра частицы, что приводит к появлению более плотной частицы.

1.4. Заключение главы

Ряд дендронов на основе производных галловой кислоты проявляет способность к самосборке в надмолекулярные цилиндры, которые в свою очередь в блочном состоянии организованы либо в двухмерную упорядоченную φ_{oh} , либо в неупорядоченную колончатую ЖК – фазу φ_h . При этом для первой фазы было характерно упорядочение лишь внутри каждого отдельного цилиндра при отсутствии корреляции между соседними колоннами. Внутренняя структура цилиндров с характерными наклоненными мезогенными группами (структура типа елочки) определялась прежде всего взаимодействием между этими группами.

По мере повышения температуры в синтезированных соединениях наблюдаются два “фазовых” перехода: разупорядочение в колоннах и их последующее плавление. Температура перехода порядок – беспорядок,

температура изотропизации и в целом способность изученных макрономеров и полимеров с массивными секторообразными боковыми группами образовывать колончатую фазу является деликатной функцией химического строения мономера, а именно длины и химической структуры спейсера, мезогенной группы и алкильного окончания.

Переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп. Нагревание полиметакрилатов с объемными заместителями в неупорядоченной колончатой фазе сопровождается значительным уменьшением диаметра цилиндров. Изотропизация вещества происходит при одном и том же критическом размере колонн, устойчивость которых определяется взаимодействием между мезогенными группами и матрицей алкильных окончаний.

В соединениях с частично фторированными алкильными окончаниями, при температурах, близких к температуре изотропизации, в ориентированных образцах наблюдается переход от неупорядоченной колончатой к кубической биконтинуальной гироидной фазе симметрии $Ia\bar{3}d$. При этом между неупорядоченной колончатой и гироидной фазами существуют эпитаксиальные соотношения: направление осей цилиндров совпадает с направлением (111) в кубической решетке. Гироидная фаза метастабильна и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры.

В свежих растворах полимеров с боковыми группами на основе галловой кислоты образуются надмолекулярные дископодобные структуры, которые в свою очередь организуются в протяженные стопки. В растворе низкомолекулярного полимера такая единица организована одной молекулой, полимер высокой молекулярной массы участвует в образовании нескольких стопок. При низкой концентрации полимера происходит формирование крупных агрегатов стопок.

ГЛАВА 2. ДВУМЕРНЫЕ КОЛОНЧАТЫЕ ФАЗЫ – САМОСБОРКА ЖЕСТКИХ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущей главе нами было показано, как варьирование формы монодендронов на основе галловой кислоты приводит к закономерному предсказуемому изменению формы образованных ими супрамолекулярных агрегатов, и к изменению фазового поведения материалов в целом. Другим большим классом соединений с секторообразной формой молекулы, изученным в рамках настоящей работы, стали соединения на основе три(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты **IX – XXIX**. Гибкая схема синтеза, разработанная в лаборатории проф. У. Бегинна (Оснабрюк, Германия), позволяет варьировать форму мезогенной группы различными способами:

- изменением типа присоединения фокальной группы к дендрону (несимметричная 2,3,4-три(*n*-алкилокси) и симметричная 3,4,5-три(*n*-алкилокси) бензолсульфоновая кислота, см. схему 2);
- варьированием размера и химической природы фокальной группы;
- изменением длины алифатических окончаний.

Ниже нами изучено влияние представленных выше факторов на самосборку указанных дендронов и форму образованных ими супрамолекулярных агрегатов.

2.1. Структура супрамолекулярных агрегатов, образованных цезиевыми солями *три*(*n*-додецилокси) бензолсульфоновой кислоты

Рассмотрим влияние типа присоединения фокальной группы на самосборку и фазовое поведение дендронов на примере соединений, имеющих одинаковую фокальную группу (ион Cs⁺), но отличающихся либо типом ее присоединения к дендрону (соединения **XII** и **XVIII**), либо химической структурой алифатических окончаний (соединения **XVIII** и **XXVIII**). Как

видно из рис. 31, габитусы образованных ими супрамолекулярных агрегатов существенно различаются – в то время как молекулы соединения **XII** (234BSA12-Cs) формируют удлинённые звездообразные кристаллиты, дендроны **XVIII** (345BSA12-Cs) и **XXVIII** (345BSA12-Unsat-Cs) самоорганизуются в длинные ленточные агрегаты. Последняя морфология представляется особенно интересной с точки зрения ряда возможных промышленных применений. В дальнейшем нами будет проведен комплексный анализ структуры указанных соединений с использованием методов рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, молекулярного моделирования и восстановления распределения электронной плотности из относительной интенсивности кристаллографических рефлексов.

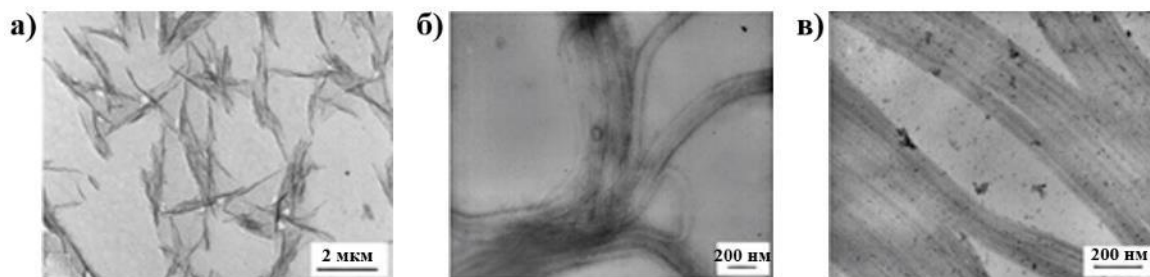


Рисунок 31. Трансмиссионная электронная микроскопия образцов **XII** (а), **XVIII** (б) и **XXVIII** (в).

2.1.1. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4-три(додещилокси) бензолсульфонатом цезия (соединение XII)

Термограммы второго нагревания образцов соединения **XII** характеризуются наличием двух обратимых переходов: при 8°C ($\Delta H = 9.3$ кДж/моль) и 216°C ($\Delta H = 3.4$ кДж/моль) (рис. 32). В широком диапазоне температур от 25°C и вплоть до температуры плавления на поляризационных оптических микрофотографиях материала наблюдается выраженная текстура разбитого пропеллера (*broken fan texture*), типичная для двумерных колончатых мезофаз. В то же время отсутствие значительного рассеяния в больших углах и наличие в малых углах (рис. 33) по крайней мере четырех рефлексов с соотношением межплоскостных рефлексов, характерных

для колончатой мезофазы ($d_{10}^2 : d_{11}^2 : d_{20}^2 : d_{21}^2 = 1 : 3 : 4 : 7$), позволяют однозначно утверждать, что между первым и вторым переходами в образцах **XII** существует неупорядоченная двумерная колончатая мезофаза. Диаметр колонн в ней меняется от 3.82 нм при 30°C до 3.43 нм при 230°C, соответствующий коэффициент температурного расширения составляет $\beta = (-6.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, что является типичным для жидкокристаллических колончатых мезофаз (см. выше в Главе 1).

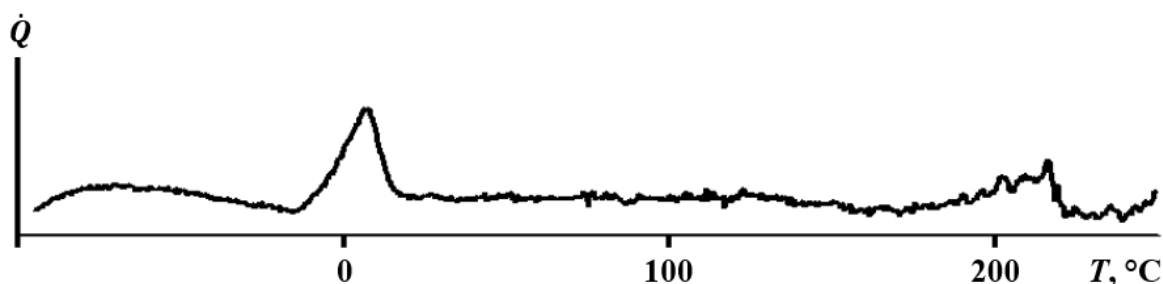


Рисунок 32. ДСК термограммы второго нагрева образцов соединения **XII**.

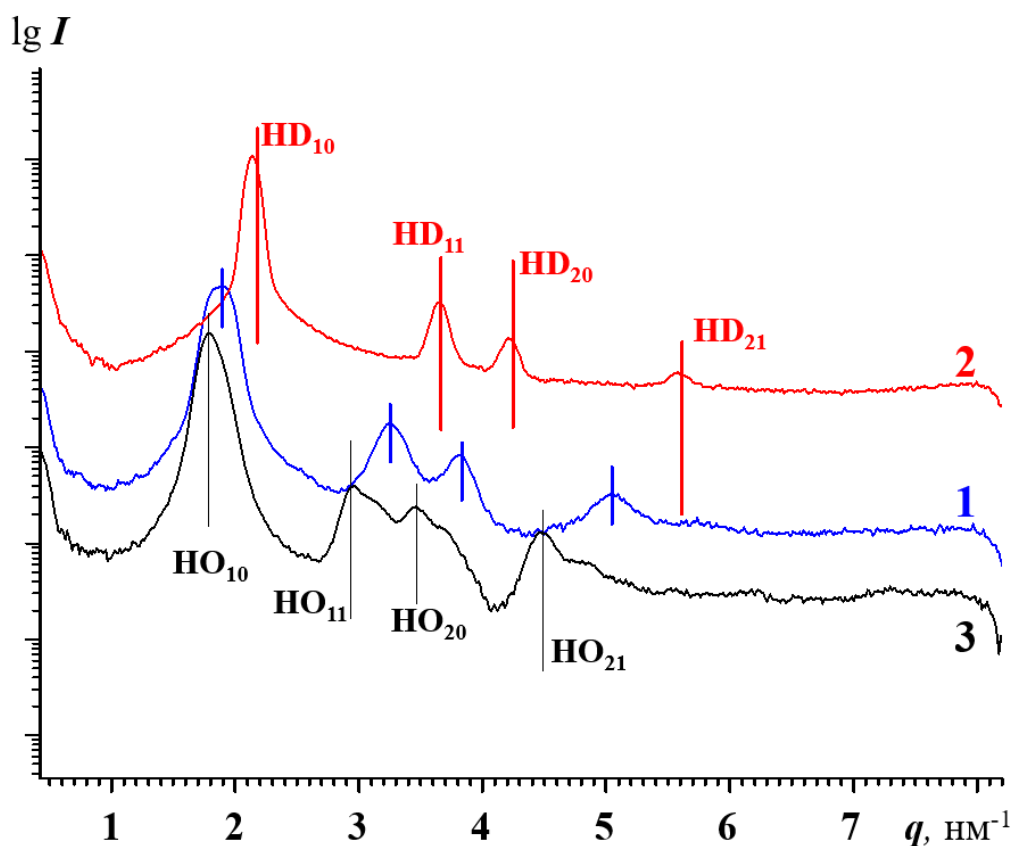


Рисунок 33. Малоугловые рентгенограммы образцов соединения **XII** при 50°C (1), 230°C (2) и комнатной температуре после охлаждения от 230°C (3). Указаны рефлексы упорядоченной и неупорядоченной (НО и HD соответственно) двумерной колончатой мезофазы Установка BNS.

При нагревании размеры областей когерентного рассеяния значительно растут – от 37.5 нм до 76.8 нм, однако параметр паракристалличности практически не изменяется (3% при 30°C и 3.5% при 230°C), соотношение интенсивностей рефлексов также практически не изменяется вплоть до температуры плавления, при которой первый рефлекс колончатой мезофазы существенно расширяется и формирует аморфное гало, соответствующее среднему межплоскостному расстоянию $d = 2.87$ нм.

Охлаждение материала до комнатной температуры приводит к появлению сложной картины рассеяния, состоящей из двух наборов рефлексов, один из которых соответствует двумерной колончатой мезофазе с диаметром цилиндров 4.2 нм, а другой – двумерной колончатой мезофазе с диаметром цилиндров 3.82 нм. Важно заметить, что соотношение интенсивностей двух наборов рефлексов очень чувствительно к фактической температуре эксперимента – чем выше температура, тем ниже интенсивность первого набора и выше интенсивность второго. Кроме того, соотношение интенсивностей рефлексов существенно варьирует от образца к образцу. Лишь при повышении температуры до $\sim 35^\circ\text{C}$ остаются только рефлексы неупорядоченной колончатой мезофазы. Одновременно исчезает и рассеяние в больших углах.

Для объяснения такого поведения рассмотрим еще раз термограммы нагревания образцов **XII** (рис. 32). Максимум пика первого перехода наблюдается при температуре $+6^\circ\text{C}$, однако сам пик достаточно широкий, его правое плечо распространяется вплоть до $20\div 25^\circ\text{C}$. Можно предположить, что этот пик соответствует переходу порядок-беспорядок внутри колонн, и тогда цилиндры упорядоченной колончатой фазы имеют диаметр 4.2 нм, а неупорядоченной колончатой фазы – диаметр 3.82 нм. При небольшом варьировании температуры эксперимента изменяется и соотношение объемных долей двух мезофаз, что и приводит к изменению отношения интенсивностей их рефлексов.

2.1.2. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(додeciлокси) бензолсульфонатом цезия (соединение XVIII)

Различия морфологии образцов соединений XII, XVIII и XXVIII (рис. 31) должны найти свое объяснение в структуре формируемых ими супрамолекулярных агрегатов. На ДСК термограммах первого нагревания соединения XVIII наблюдаются три эндотермических пика при 85°C, 140°C и 189°C (соответствующие теплоты переходов 38.0, 1.6 и 1.5 кДж/моль) (рис. 34). Охлаждение сопровождается появлением одного экзотермического пика ($T = 135^\circ\text{C}$, $\Delta H = 3.4$ кДж/моль). При втором нагревании наблюдаются два перехода – при 140°C ($\Delta H = 1.7$ кДж/моль) и 188°C ($\Delta H = 0.4$ кДж/моль).

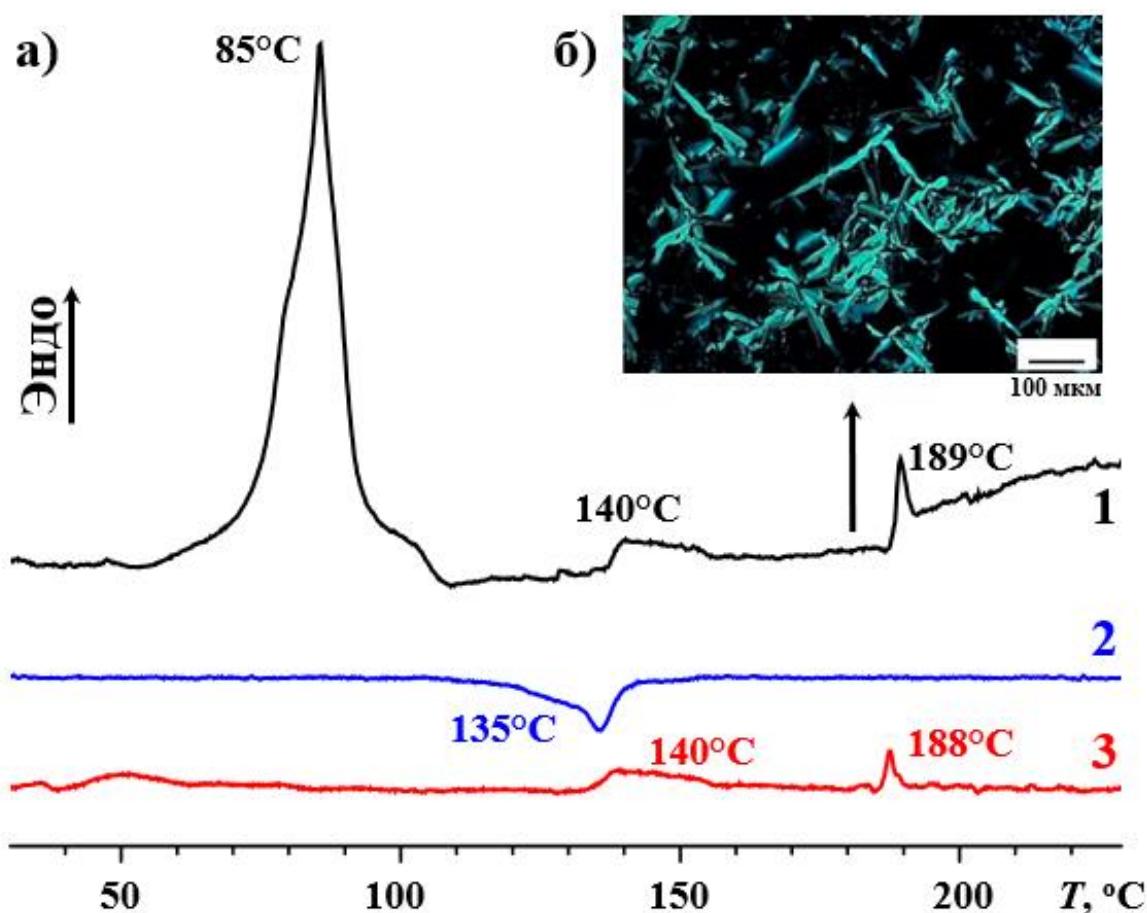


Рисунок 34. ДСК термограммы соединения XVIII: первое нагревание (1), первое охлаждение (2), второе нагревание (3). На вставке показаны поляризационная оптическая микрофотография материала при 180°C.

Можно предположить, что нагревание свежих образцов сопровождается разрушением при 85°C насцентной структуры, сформированной в процессе

синтеза материала и, возможно, включающей в себя сольват-ионы, которые не восстанавливаются в последующих циклах нагревания-охлаждения. Характерная текстура на поляризационных оптических микрофотографиях соединения **XVIII** при 180°C, свидетельствует о наличии в материале колончатой мезофазы, которая, наконец, разрушается при 189°C. Тогда обратимый переход при 180°C можно предварительно отнести к переходу порядок-беспорядок внутри колонн.

Однако прежде, чем перейти к детальному исследованию структуры соединения **XVIII**, необходимо уточнить важный методологический аспект. Исследование малоуглового рассеяния соединений **XII** и **XVIII** показало, что при их охлаждении упорядоченная колончатая фаза часто не восстанавливается до тех пор, пока образец не будет оставлен на несколько часов на открытом воздухе – капилляры перед температурными экспериментами обычно запаиваются, однако в общем случае наличие небольших частичек материала на стенках капилляра приводит к микрорастрескиванию капилляра. Поэтому иногда капилляр плотно запечатан, а иногда нет. В первом случае в течение всего эксперимента в капилляре могут содержаться газообразные продукты, выделяющиеся при переходе порядок-беспорядок внутри колонн, а во втором случае – нет, и тогда в первом случае при охлаждении порядок восстанавливается быстро, а во втором – не восстанавливается до тех пор, пока не будет установлен контакт с воздухом. Можно предположить, что молекулы воды играют важную роль в формировании цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы, сформированных дендронами на основе щелочных солей бензолсульфоновой кислоты, и тогда для исследования фазового поведения таких систем чрезвычайно важно либо проводить рентгеноструктурные эксперименты на воздухе, либо плотно запечатывать перед установкой в вакуумную камеру.

Наше предположение подтверждается данными термогравиметрического анализа соединения **XVIII** (рис. 35). Видно, что при первом нагревании в области 70°C образцы значительно теряют в весе (до 1.2 % вес.). Такая потеря

хорошо соответствует потере одной молекулы воды на дендрон. При втором нагревании такой потери не происходит. Только после выдерживания образцов в течение суток на воздухе образцы снова способны снова демонстрировать подобное поведение. Таким образом, можно сделать вывод, что восстановление структуры супрамолекулярных агрегатов коррелирует с инкорпорированием в их структуру молекул водяного пара. Деструкция материала начинается в области $\sim 200^\circ\text{C}$, а потеря трех процентов веса наступает при 300°C . Отметим также, что в отдельной работе [286] изучали водопоглощение мелкодисперсным порошком в насыщенном воздухе при 20°C в течение 200 часов. Оказалось, что в течение первых четырех часов материал набирает до 7 вес.%, после 96 ч – до 20.8 вес.%, после чего его масса стабилизируется (поглощается до восьми молекул воды на один дендрон).

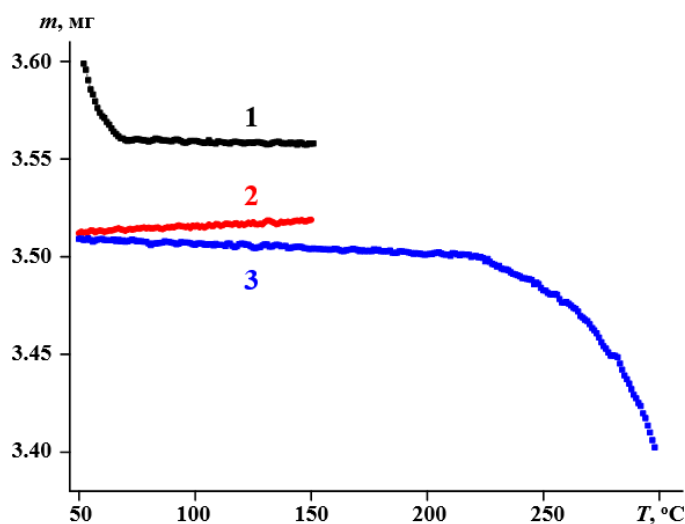


Рисунок 35. Термогравиметрический анализ соединения XVIII: первое нагревание (1), первое охлаждение (2), второе нагревание вплоть до деструкции (3).

При комнатной температуре на малоугловых картинах соединения XVIII (рис. 36) наблюдается набор рефлексов с отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{10}^2 : d_{11}^2 : d_{20}^2 : d_{21}^2 : d_{30}^2 : d_{22}^2 : d_{31}^2 = 1 : 3 : 4 : 7 : 9 : 12 : 13$, характерным для колончатой мезофазы с диаметром цилиндров $D = 4.88$ нм (параметр гексагональной решетки $a = 4.23$ нм). Такие цилиндры обладают внутренней структурой, поскольку в больших углах также наблюдается ряд сравнительно узких рефлексов ($d_1 = 0.45$ нм, $d_2 = 0.39$ нм и $d_3 = 0.377$ нм). Нагревание образцов XVIII до 120°C не приводит к существенному изменению общей картины рассеяния или значительному

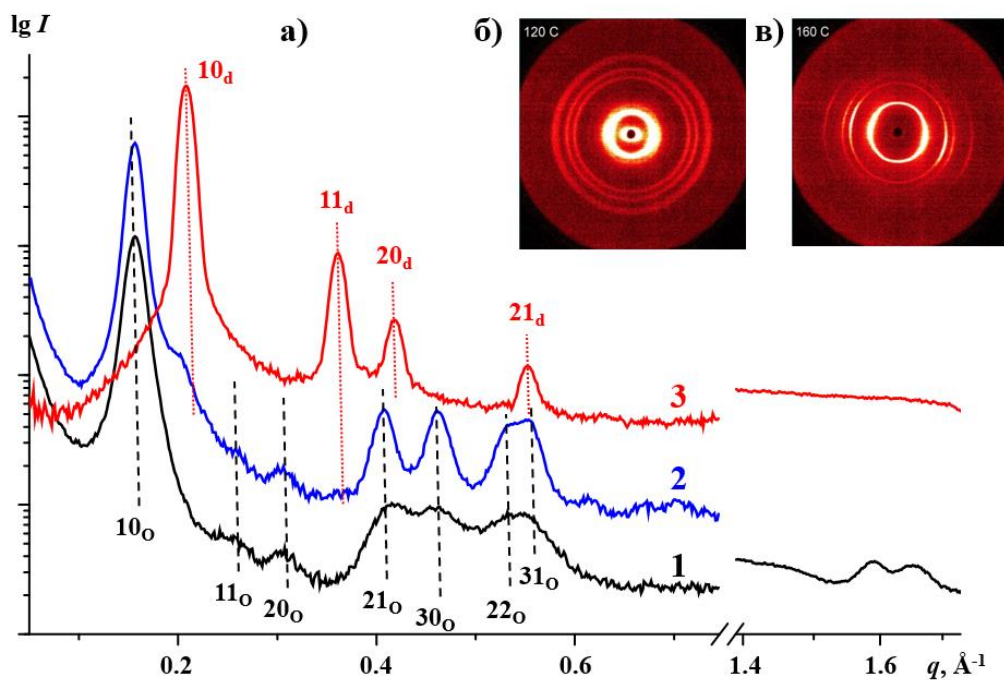


Рисунок 36. Дифрактограммы образцов соединения XVIII при различных температурах: 30°C (1), 120°C (2) и 160°C (3). Показаны индексы гексагональной упорядоченной (O) и неупорядоченной (d) колончатой мезофазы. б) и в) – двумерные рентгенограммы образцов XVIII при 120°C и 160°C соответственно. Установка BNS.

сдвигу кристаллографических рефлексов. Наблюдается также улучшение порядка как внутри супрамолекулярных агрегатов, так и в их взаимном расположении – развивается целый ряд дальних рефлексов колончатой мезофазы, полуширина всех рефлексов уменьшается, а интенсивность увеличивается.

При дальнейшем нагревании, в области перехода на термограммах ДСК ($T \sim 120^\circ\text{C}$), развивается новый набор рефлексов, характерный для колончатой мезофазы. Его первый, наиболее интенсивный пик соответствует межплоскостному расстоянию $d = 3.18$ нм ($D = 3.67$ нм). В то же время большеугловые рефлексы исчезают полностью, свидетельствуя о потере порядка внутри цилиндров колончатой мезофазы. Значение теплоты перехода (1.7 кДж/моль) типично для перехода из упорядоченной в неупорядоченную колончатую мезофазу, стабилизированную слабыми нековалентными взаимодействиями. Как и в случае несимметричных дендронов XII, домены упорядоченной и неупорядоченной колончатой мезофазы сосуществуют в достаточно широком температурном диапазоне.

Важно отметить, что потеря внутреннего порядка в супрамолекулярных агрегатах сопровождается существенным изменением соотношения интенсивности кристаллографических рефлексов: $I_{10} : I_{11} : I_{20} : I_{21} = 1 : 0.003 : 0.003 : 0.008$ для упорядоченной и $1 : 0.05 : 0.015 : 0.007$ для неупорядоченной колончатой фазы соответственно, то есть относительная интенсивность рефлекса 11 растет в 15 раз, а рефлекса 20 – в пять раз. Кроме того, диаметр супрамолекулярных агрегатов в процессе перехода порядок-беспорядок резко падает с 4.88 нм до 3.67 нм ($\Delta D/D \approx 25\%$) (рис. 37). Механизм скачка диаметра цилиндров в колончатой мезофазе был установлен в предыдущей главе на примере самосборки дендров на основе галловой кислоты. Он связан с разупорядочением мезогенных групп за счет частичного плавления их алифатических окончаний. Ниже методом реконструкции электронной плотности из относительной интенсивности кристаллографических рефлексов мы детально изучим структурные аспекты указанного перехода. Нагревание образцов **XVIII** в неупорядоченной колончатой мезофазе сопровождается дальнейшим уменьшением диаметра супрамолекулярных агрегатов с 3.67 нм при 120°C до 3.37 нм при 230°C, что соответствует отрицательному коэффициенту термического расширения $\beta = -(4.2 \pm 0.6) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Изотропизация соединения **XVIII** наступает при 230°C и сопровождается полным исчезновением малоугловых рефлексов кроме самого интенсивного, который уширяется и трансформируется в аморфное гало. Одновременно исчезают также все признаки двулучепреломления на микрофотографиях образцов в скрещенных поляроидах. Как мы уже упоминали выше, при охлаждении образцов **XVIII** в вакуумной камере рентгеновского дифрактометра жидкокристаллический порядок в материале не восстанавливается. Упорядоченная колончатая фаза снова формируется лишь после того, как капилляры с образцами отжигали на воздухе при комнатной температуре в течение суток.

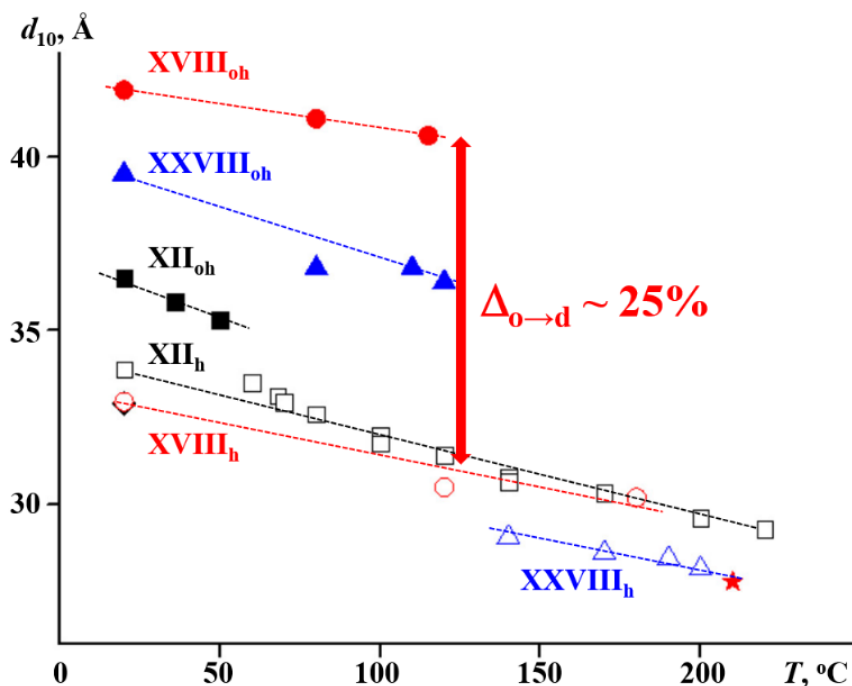


Рисунок 37. Температурная зависимость межплоскостного расстояния d_{10} в упорядоченной (закрашенные знаки) и неупорядоченной (незакрашенные знаки) колончатой мезофазе соединений XII (квадраты), XVIII (круги) и XXVIII (треугольники).

Таким образом, к настоящему времени несколько установленных фактов требуют нашего особого внимания. В первую очередь, это значительное скачкообразное уменьшение диаметра супрамолекулярных агрегатов при переходе порядок-беспорядок внутри цилиндров колончатой мезофазы. Во-вторых, требует также детального объяснения значительный наклон температурной зависимости диаметра цилиндров в неупорядоченной колончатой мезофазе. Для их объяснения мы выбрали два независимых комплиментарных подхода. С одной стороны, реконструкция электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рефлексов – метод сравнительно низкого разрешения, который, однако, позволяет выявить в общих чертах распределение вещества в самоорганизующихся супрамолекулярных агрегатах. С другой стороны, наличие достаточного количества большеугловых рефлексов, обусловленных порядком в цилиндрах колончатой мезофазы, позволяет, совместно с молекулярным моделированием, установить точное положение секторообразных дендронов внутри цилиндров колончатой мезофазы. Для удобства индентирования кристаллографических рефлексов (отнесение к той или иной слоевой линии)

мы приготовили ориентированные волокна из неупорядоченной колончатой мезофазы соединения **XVIII**. После охлаждения до комнатной температуры нами были получены их рентгенограммы. Затем, применяя молекулярное моделирование, минимизируя энергию взаимодействия дендронов на основе установленных кристаллографических параметров, мы определяли варианты возможного расположения монодендронов внутри цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы. Еще раз мы применим подобный комплекс структурных методов в следующей главе при исследовании самоорганизации [7]-гетерогелицена.

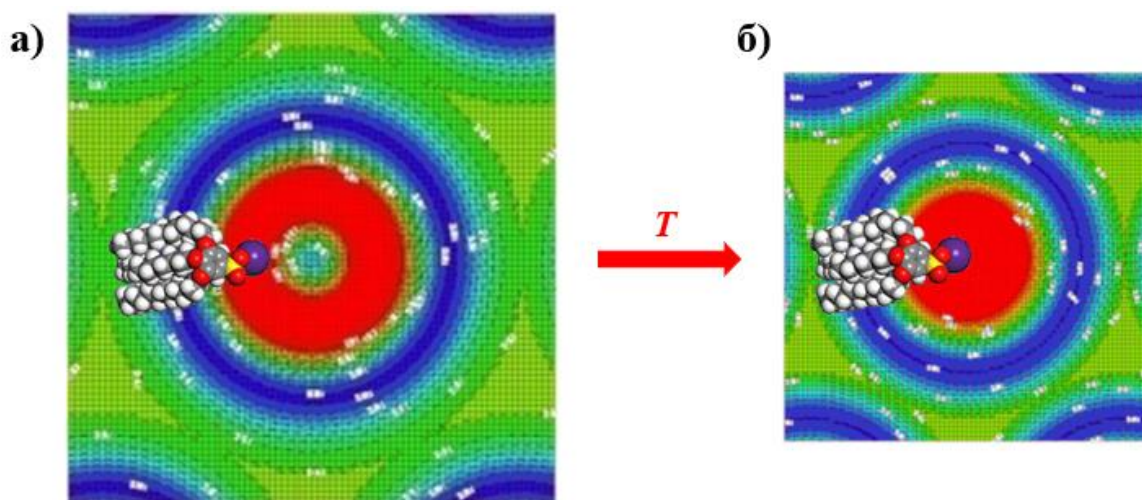


Рисунок 38. Карты распределения электронной плотности в плоскости, перпендикулярной к оси колонн в соединении **XVIII** в области существования упорядоченной (а) и неупорядоченной (б) двумерной колончатой фазы. Для сравнения показана молекулярная модель дендрона и его предположительная ориентация в колонне.

Методом восстановления электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рефлексов было показано, что основные изменения при переходе порядок-беспорядок испытывают центры колончатых супрамолекулярных агрегатов. Можно видеть (рис. 38а), что при комнатной температуре в центрах колонн существуют «каналы» – области сравнительно низкой электронной плотности диаметром 8.66 Å, окруженные областями высокой электронной плотности, представленные, очевидно, бензолсульфоновыми ароматическими группами. Отметим, что, поскольку метод РЭП имеет сравнительно низкое разрешение, существование кольца очень высокой электронной плотности приводит к видимому повышению

значения электронной плотности в центрах супрамолекулярных агрегатов. Это позволяет предположить, что центральные каналы, сформированные из-за взаимного упорядочивания мезогенных групп, фактически пусты. При повышении температуры увеличение тепловых колебаний дендронов приводит к разрушению такого упорядочения и, соответственно, к закрытию центральных каналов, которое определяет по крайней мере 65 % скачка диаметра колонн при переходе порядок-беспорядок в соединении **XVIII**. Кроме того, площадь областей высокой ЭП в плоскости, перпендикулярной осям колонн, на шестьдесят процентов выше в упорядоченной колончатой фазе, чем в неупорядоченной. Этот эффект можно объяснить инкорпорированием молекул-гостей в их структуру при пониженной температуре. Кроме того, как видно из рис. 38, размеры областей электронной плотности хорошо коррелируют с моделью колонн, в которой дендроны **XVIII** лежат практически в плоскости, перпендикулярной осям колонн, а их фокальные группы ориентированы к центрам таких колонн.

Представленный механизм перехода порядок-беспорядок в 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонате цезия открывает новые перспективы к созданию ион-селективных мембран с переключаемой, терморегулируемой шириной каналов. Ниже в настоящей главе мы покажем, что внутренняя структура цилиндров в упорядоченной и неупорядоченной колончатой фазе (в том числе ширина центральных каналов, а также температура перехода порядок-беспорядок являются деликатной функцией химического строения (длина алифатических окончаний, фокальная группа, наличие ненасыщенных связей в алифатических окончаниях и т.д.) дендронов на основе три(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты, что позволяет осуществлять тонкую настройку эксплуатационных параметров мембраны.

Рассмотрим более детально структуру цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы в соединении **XVIII** с помощью полученных рентгенограмм его высокоориентированных волокон (рис. 39а). Рассчитанный параметр повторяемости вдоль их оси составляет $c = 7.44 \text{ \AA}$. Используя также

измеренные значения макроскопической плотности материала и диаметр супрамолекулярных агрегатов, легко можно рассчитать, что число монодендронов на параметр повторяемости составляет 12. Учитывая также позиции немеридиональных рефлексов на (рис. 39а), можно также сделать вывод, что колончатые агрегаты в упорядоченной мезофазе **XVIII** обладают симметрией 12_0 . В то же время, согласно результатам молекулярного моделирования, двенадцать дендронов нельзя расположить в одной плоскости, перпендикулярной к оси цилиндра. Необходимо также отбросить возможность наклона монодендронов относительно оси цилиндров (*tilt angle*), как в случае самоорганизации соединений на основе галловой кислоты (см. главу 1), поскольку в таком случае диаметр колонны при переходе порядок-беспорядок внутри колонны обычно увеличивается, так как разупорядочение дендронов приводит к эффективному (видимому) перпендикулярному расположению дендронов относительно осей цилиндров [81].

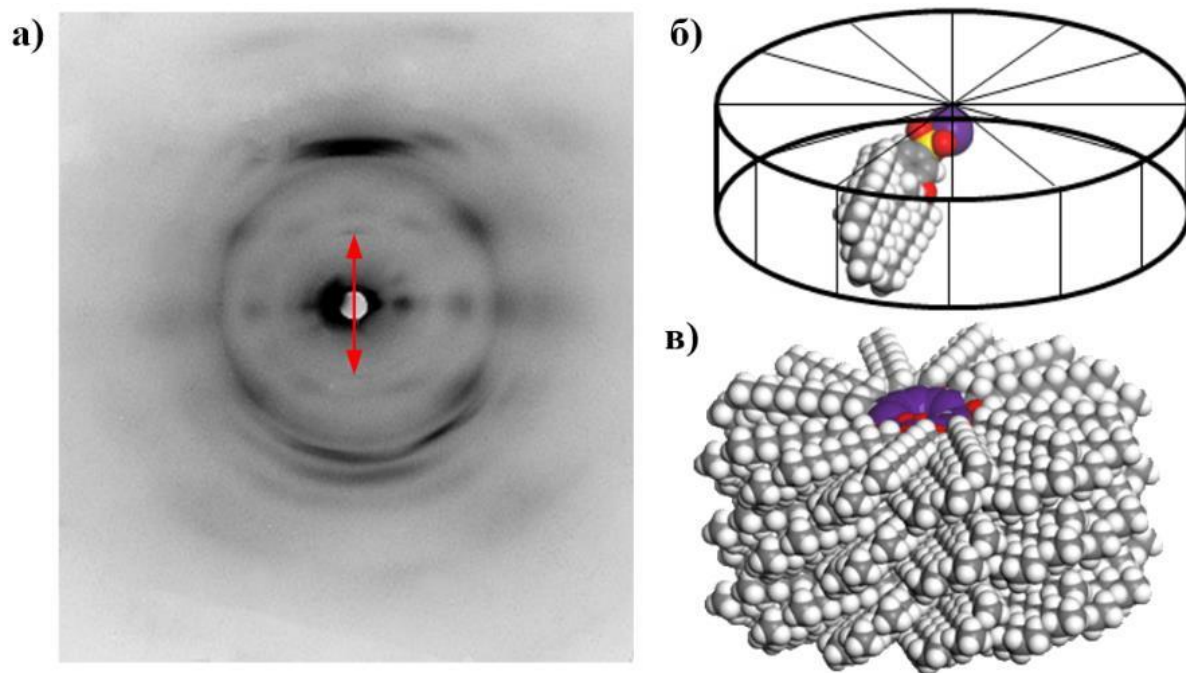


Рисунок 39. Рентгенограмма волокна, вытянутого из неупорядоченной колончатой мезофазы в соединении **XVIII** и охлажденного до комнатной температуры (а), детальная структура супрамолекулярных агрегатов в упорядоченной колончатой фазе (б) и общий вид таких агрегатов (в).

Другая возможность аккомодировать двенадцать монодендронов в одном слое внутри цилиндра предполагает разворот дендронов относительно осей, перпендикулярных к оси колонны (*propeller angle*). Моделирование рентгеновского рассеяния показывает, что наилучшее соответствие с экспериментальными рентгенограммами дает модель супрамолекулярного агрегата, в которой 12 молекул **XVIII** образуют один слой и образуют угол пропеллера $\omega = 26^\circ$. Важно, что минимизации энергии взаимодействия дендронов дает такой же результат (рис. 39б, в), поскольку указанное вращение обеспечивает лучшие возможности для π -стекинга соседних молекул в слое, наличие которого подтверждается присутствием экваториального рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию $d = 3.7 \text{ \AA}$ и характерного для взаимного упорядочения бензольных колец.

К сожалению, для соединений **XII** и **XXVIII** не удалось получить такие же качественные волокна, дающие высококачественные рентгенограммы – предсказуемый факт, судя по рис. 31. Однако полученные картины рентгеновского рассеяния позволяют сделать следующие выводы: параметр повторяемости составляет 5.1 \AA и 4.1 \AA в **XII** и **XXVIII**, соответственно, а спиральная симметрия супрамолекулярных агрегатов в обоих случаях есть b_0 . Поскольку диаметры цилиндров в упорядоченных колончатых мезофазах соединений **XII** и **XXVIII** близки друг к другу, можно сделать вывод, что разница в структуре супрамолекулярных агрегатов обусловлена различным наклоном ω , значительно меньшим в **XII**, чем в **XVIII**. Дендроны **XII** могут упаковываться в более плоский слой за счет того, что их фокальный катион находится в боковой позиции (присоединение алифатических окончаний в позиции 2,3,4), а не во фронтальной (3,4,5), как в **XVIII**.

2.1.3. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(10-ундецил-1-окси) бензолсульфонатом цезия (соединение XXVIII)

Дендроны **XXVIII** также формируют при комнатной температуре колончатые супрамолекулярные агрегаты диаметром $D = 4.65$ нм. Более того, соотношение интенсивностей малоугловых рефлексов в соединениях **XXVIII** и **XVIII** также близки друг к другу, поэтому можно утверждать, что структура цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы определяется главным образом формой и взаимодействиями центральных частей дендронов.

При нагревании материала до 80°C диаметр колонн увеличивается до 4.74 нм, а при 120°C наблюдается переход в двумерную неупорядоченную колончатую фазу с диаметром цилиндров 3.43 нм ($\Delta D/D \approx 28\%$, значение, также близкое к значению для **XVIII**). Дальнейшее повышение температуры приводит к смещению малоугловых рефлексов в область больших углов ($\beta = -4.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Охлаждение 3,4,5-три(ундецил-1-окси) бензолсульфоната цезия ведет к восстановлению порядка внутри цилиндров колончатой фазы только после длительного отжига образцов на воздухе при комнатной температуре.

Особенностью поведения исследованного материала с винильными группами в алифатических окончаниях монодендронов является формирование в нем высокотемпературной кубической мезофазы типа пластического кристалла. При температурах выше 180°C на малоугловых картинах рентгеновского рассеяния от **XXVIII** наблюдали четыре рефлекса с отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{200}^2 : d_{210}^2 : d_{211}^2 : d_{310}^2 = 4 : 5 : 6 : 10$, характерным для кубической фазы симметрии $Pm\bar{3}n$ ($a = 6.64$ нм). При охлаждении эта фаза не исчезает; напротив, появляются новые рефлексы 110, 220 и 400, что свидетельствует об улучшении кристаллического порядка в материале. При 120°C соответствующий параметр кристаллической решетки составлял 6.48 нм. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры приводит к

формированию неупорядоченной колончатой мезофазы с диаметром цилиндров $D = 3.59$ нм.

В следующих двух параграфах мы покажем, как последовательное варьирование формы монодендрона засчет изменения размера катиона предсказуемым образом определяет фазовое поведение системы.

2.2. Влияние формы мезогенной группы на структуру и фазовое поведение щелочных солей

2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты

2.2.1. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатом лития (соединение IX)

Катион лития – наименьший из ионов щелочных металлов, и форма одиночного дендрона **IX** представляет собой достаточно острый конус. На термограммах нагревания указанного материала (рис. 40) наблюдаются три перехода при 93°C , 118°C и 161°C ($\Delta H_1 = 48.1$ кДж/моль; $\Delta H_2 = 4.7$ кДж/моль и $\Delta H_3 = 0.27$ кДж/моль). Последний соответствует изотропизации материала, появление же второго пика сопровождается потерей двулучепреломления в скрещенных поляроидах, свидетельствуя о переходе в оптически изотропную фазу.

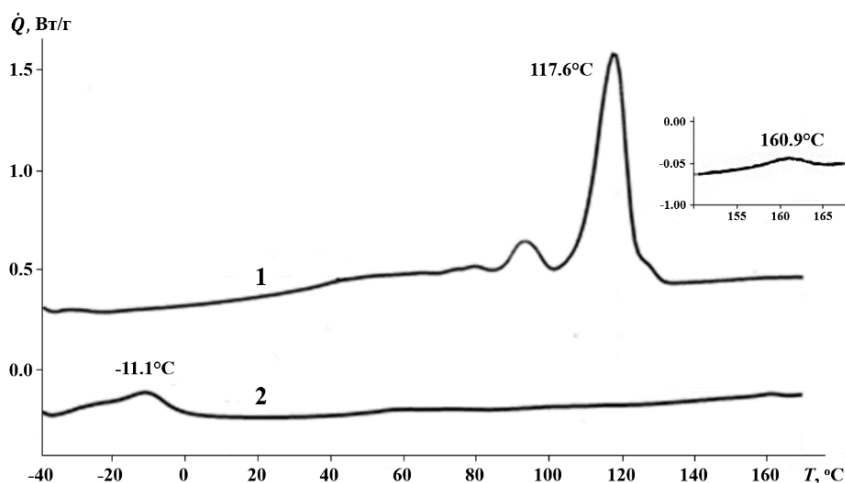


Рисунок 40. ДСК термограммы первого (1) и второго (2) нагревания соединения **IX**. На вставке показан слабый высокотемпературный эффект на термограмме (1).

На дифрактограммах свежих образцов **IX** наблюдаются два набора рефлексов, каждый из которых состоит из трех пиков с соотношением угловых положений в максимумах $1 : 2 : 3$ (кривая 1 на рис. 41). Они соответствуют межплоскостным расстояниям $L_1=3.64$ нм и $L_2 = 3.27$ нм. Анализ фазового поведения материала как в откачанной рентгеновской камере, так и в специально сконструированном продувном держателе позволяет однозначно объяснить наблюдаемое рассеяния наличием двух различных смектических структур, причем последняя ($L_2 = 3.27$ нм) формируется в присутствие молекул воды за счет, видимо, самоорганизации гидратов **IX**, в то время как первая организована исключительно монодендронами **IX**. Картины рентгеновского рассеяния в больших углах показывают, что в свежих образцах исследованного материала присутствует кристаллический порядок. Наблюдаемые результаты рентгеновских экспериментов можно объяснить либо одновременным присутствием двух кристаллических слоевых фаз, либо формированием сложной смектической мезофазы, в которой упорядоченные слои монодендронов бензолсульфоната разделены слоями воды. При повышении температуры вода испаряется, что приводит к резкому падению межслоевого расстояния и реорганизации мезогенных групп, проявляющей себя в резком изменении большеугловой картины рассеяния (рис. 41б).

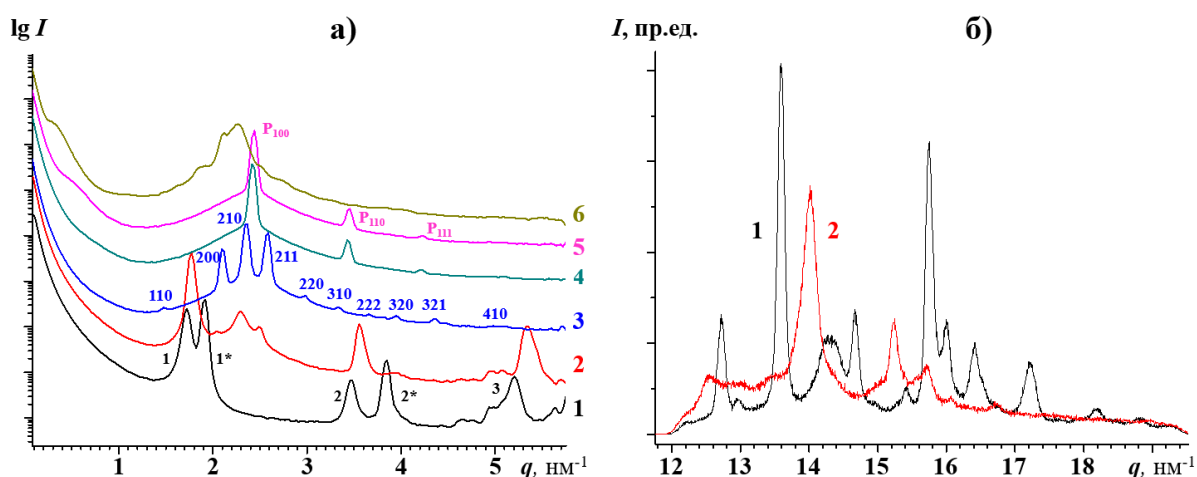


Рисунок 41. Дифрактограммы соединения **IX** в малых (а) и больших (б) углах при 20°C (1), 95°C (2), 130°C (3), 170°C (4), 220°C (5) и при охлаждении до 200°C (6). Установка МРХ.

Важно отметить, однако, что насцентная кристаллическая структура в свежих образцах **IX** претерпевает необратимое изменение при нагревании, поэтому ее существование может быть обусловлено сольват-ионами или гидратными комплексами, формирующимися под влиянием растворителя в процессе синтеза. Подобные “исходные” фазы, таким образом, не представляют значительного интереса в исследованиях самоорганизации непосредственно соединений на основе бензолсульфоновой кислоты.

Нагревание образцов **IX** до 95°C сопровождается уменьшением межслоевого расстояния (коэффициент температурного расширения $\beta_1 = -2.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и $\beta_2 = -2.0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) до значений $L_1 = 3.58 \text{ нм}$ и $L_2 = 3.22 \text{ нм}$ соответственно. Согласно результатам молекулярного моделирования, длина молекулы исследованного соединения в полностью выпрямленном состоянии составляет 2.25 нм, что значительно меньше, чем межплоскостное расстояние. Поэтому можно предположить, что упомянутая смектическая фаза имеет бислоевую природу (рис. 42).

Однако, поскольку межслоевое расстояние больше, чем удвоенная длина молекулы соединения **IX** ($\Delta l = 0.9 \text{ нм}$), можно предположить, что имеет место частичное взаимное проникновение алифатических окончаний молекул соседних слоев.

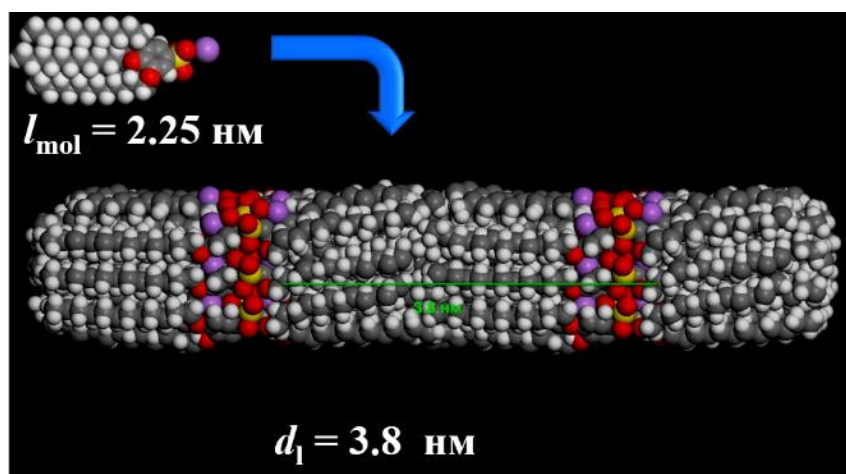


Рисунок 42. Молекулярное моделирование слоев структур, образованных соединением **IX**.

Необходимо отметить, что в области первого фазового перехода рефлекссы фазы, образованной кристаллогидратами, резко теряют в интенсивности за счет потери молекул воды. Последний вывод подтверждается также результатами термогравиметрического анализа. Кроме того, появляется новый набор рефлекссов с отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{200}^2 : d_{210}^2 : d_{211}^2 : d_{310}^2 = 4 : 5 : 6 : 10$, характерным для кубической мезофазы симметрии $Pm\bar{3}n$ ($a = 5.95$ нм). При дальнейшем нагревании до 130°C , по мере улучшения порядка в новой фазе, количество наблюдаемых рефлекссов увеличивается до одиннадцати (рис. 41а, кривая 3). Таким образом, потерю двулучепреломления на микрофотографиях ПОМ можно однозначно объяснить переходом из бислоевой смектической фазы, сформированной в процессе синтеза с участием кристаллогидратов **IX**, в кубическую мицеллярную мезофазу. Наличие такого перехода можно объяснить изменением относительных объемных долей алифатических окончаний и ароматических фрагментов в мезогенных группах, которые в свою очередь определяют среднюю равновесную кривизну их границы раздела [38,39]. Важно отметить также, что как уже было отмечено выше, увеличение подвижности алифатических окончаний приводит к изменению общей формы дендрона с секторообразной (упаковка в смектические слои), на конусообразную, представленную в мицеллах кубической мезофазы.

Реконструкция РЭП показывает, что элементарная ячейка кубической мезофазы содержит восемь рассеивающих элементов: два из них (тип А) занимают специальные позиции объемноцентрированной решетки, в то время как шесть других (тип Б) занимают специальные позиции на боковых гранях (рис. 43). Видно, что рассеивающие элементы разных типов имеют существенно различную внутреннюю структуру. При повышении температуры, однако, эта разница становится все менее заметной, и, наконец, мицеллы на гранях кристаллической ячейки сливаются в специальной позиции e (стрелка на рис. 43), что приводит к фазовому переходу в примитивную кубическую мезофазу с параметром ячейки $a = 2.585$ нм (кривые 4 и 5 на

рис. 41а). При этом в точке перехода параметр новой фазы составляет 0.56 от параметра мезофазы симметрии $Pm\bar{3}n$, что находится в хорошем соответствии с теоретическим значением $\sqrt{5}/4$, полученным из простейшего геометрического анализа. Описанный переход сопровождается резким увеличением размера жидкокристаллических доменов, проявляющим себя в зернистой структуре кристаллографических рефлексов при температурах выше 170°C. При дальнейшем нагревании до 220°C параметр примитивной ячейки падает до значений $a = 2.56$ нм (коэффициент термического расширения $\beta = -1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

Охлаждение образцов **IX** сопровождается исчезновением зернистой структуры кристаллографических рефлексов, и к перераспределению интенсивности рефлексов кубической мезофазы симметрии $Pm\bar{3}n$. В условиях вакуумной камеры кубическая мезофаза не исчезала при комнатной температуре в течение нескольких суток, однако экспозиция образцов на воздухе приводила к ее быстрому коллапсу и частичному восстановлению смектической фазы. Дифракционные картины таких образцов характеризуются наличием одного широкого рефлекса, соответствующего межслоевому расстоянию $L = 3.45$ нм.

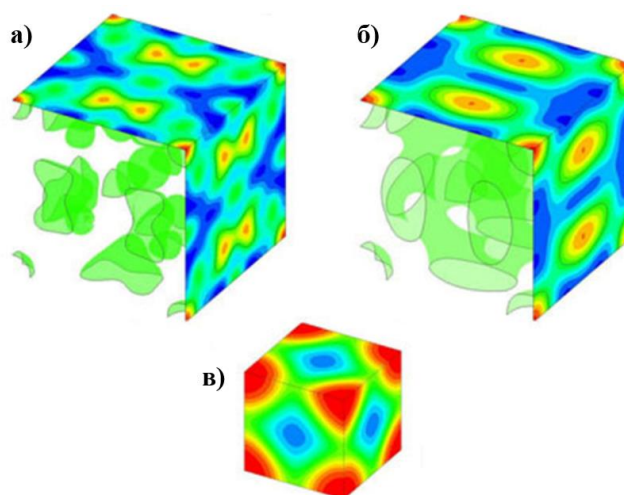


Рисунок 43. Карты распределения электронной плотности в блочных образцах соединения **IX** при температурах 100°C (а), 130°C (б) и 170°C (в). В случаях а) и б) (фаза $Pm\bar{3}n$) использовали комбинации знаков $-,+(-),+,+,-(+)$ соответственно (рефлексы 200, 210 (120), 211, 422, 430 (340)), обеспечивающие минимальные значения 2четвертого момента флуктуаций электронной плотности (3.89 и 2.44). На плоскостях (100) показаны сечения нодальных поверхностей. При 170°C (примитивная кубическая решетка) использовали фазовую комбинацию $+,+,-,-,-$ для рефлексов 100, 110, 111, 200, 210, 222, 211 ($\langle(\Delta\rho)^4\rangle = 2.13$).

2.2.2. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатом натрия (соединение X)

Ион натрия по размеру больше, чем ион лития (1.02 Å и 0.76 Å соответственно), поэтому форма огибающей дендрона **X** имеет форму более усеченного сектора по сравнению с молекулами соединения **IX**. Рассмотрим, как такое изменение повлияет на фазовое поведение самоорганизующейся системы. Термограммы нагревания соединений **X** (рис. 44) и **IX** (рис. 40) схожи, хотя в первом случае пики соответствующих переходов наблюдаются при значительно меньших температурах: $T_1 = 54^\circ\text{C}$ и $T_2 = 103.5^\circ\text{C}$ ($\Delta H_{1н} = 19.8$ кДж/моль и $\Delta H_{2н} = 3.7$ кДж/моль).

При охлаждении обратные переходы наблюдаются при 80°C и -8°C ($\Delta H_{1о} = 6.6$ кДж/моль и $\Delta H_{2о} = 2.1$ кДж/моль). Такую значительную разницу в температурах переходов при нагревании и охлаждении можно объяснить кинетическими затруднениями в развитии жидкокристаллической фазы при выбранных скоростях сканирования

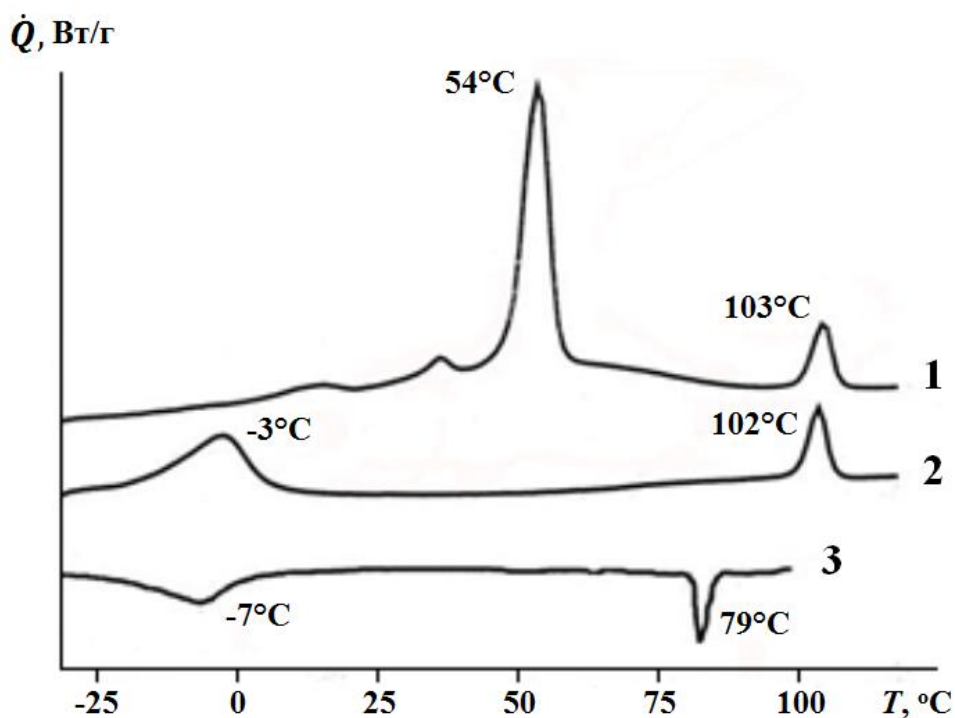


Рисунок 44. ДСК термограммы первого (1) и второго (2) нагревания, а также первого охлаждения (3) образцов соединения **X**.

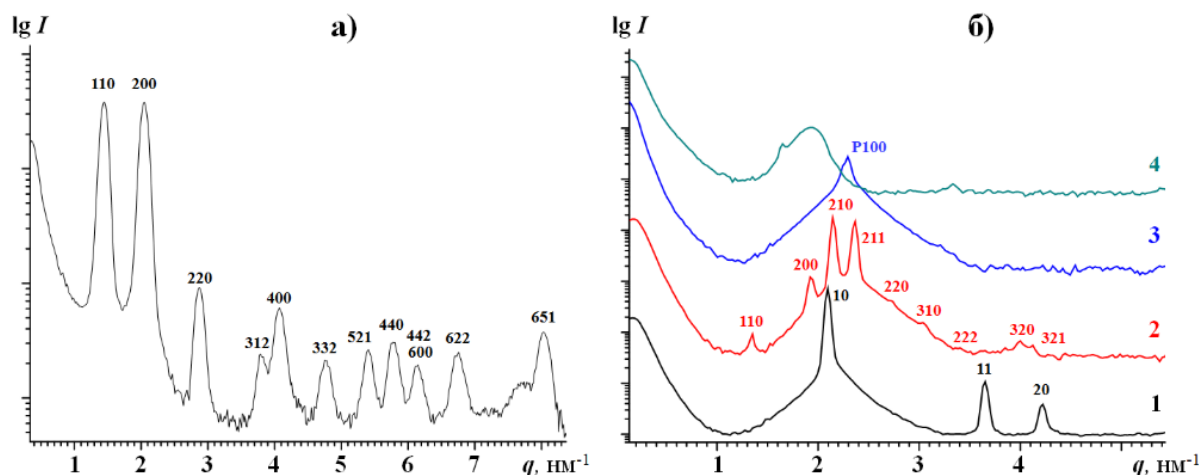


Рисунок 45. Малоугловые рентгенограммы соединения **X** при комнатной температуре (а), а также при температурах (б) 100°C (1), 140°C (2), 240°C (3), и при комнатной температуре после охлаждения от 250°C (4). Показаны индексы рефлексов кубической решетки симметрии $I23$ (а), двумерной колончатой мезофазы (б1), кубической фазы симметрии $Pm\bar{3}n$ (б2) и примитивной кубической решетки (б3). Установка **MPX**

Согласно данным поляризационной оптической микроскопии, в свежих образцах **X** присутствуют кристаллические домены, которые сохраняются при нагревании вплоть до 50°C. В то же время, на малоугловых дифрактограммах тех же образцов (рис. 45а) наблюдаются по крайней мере 15 узких рефлексов, хорошо индексируемых кубической кристаллической ячейкой симметрии $I23$ с параметром решетки $a = 6.18$ нм при комнатной температуре и 6.24 нм при 50°C ($\beta = 4.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

При дальнейшем нагревании развивается новый набор рефлексов, характеризующийся отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{10}^2 : d_{11}^2 : d_{20}^2 : d_{21}^2 = 1 : 3 : 4 : 7$ (рис. 45б, двумерная колончатая фаза). Большеугловые рефлексы исчезают при 50°C, что свидетельствует об отсутствии порядка внутри цилиндров упомянутой колончатой фазы. Средний размер ее доменов составляет 45.5 нм, а диаметр отдельных цилиндров – 3.44 нм. Последний размер близок к межслоевому расстоянию в смектической мезофазе, формируемой соединением **IX**. Таким образом, можно сделать важный вывод, что различие в частичных объемах мезогенных групп и алкильных окончаний дендронов **IX** и **X** отражается в разной средней кривизне поверхности раздела при микрофазном разделении ароматических и алифатических частей. Поэтому в **IX** развивается при сравнительно низких

температурах смектическая мезофаза, а в **X** – колончатая. Отметим также, что диаметр цилиндров колончатой фазы в **X** меньше, чем удвоенная длина его молекул в вытянутом состоянии, что свидетельствует о взаимном проникновении алифатических окончаний соседних цилиндров.

Неупорядоченная колончатая фаза существует до 118°C. При дальнейшем повышении температуры ее дальние рефлексy исчезают, а наиболее интенсивный рефлекс теряет в интенсивности, значительно уширяется и сдвигается в большие углы ($d = 2.91$ нм). При температурах выше 140°C в этой области можно выделить три рефлекса с отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{200}^2 : d_{210}^2 : d_{211}^2 = 4 : 5 : 6$, свидетельствуя о развитии в материале кубической мезофазы симметрии $Pm\bar{3}n$ ($a = 6.51$ нм при 140°C, см. кривую 2 на рис. 45б). Напомним, что в соединении **IX** при тех же температурах формируется такая же кубическая мезофаза ($a = 5.95$ нм). Более того, в образцах обоих соединений ее развитие сопровождается резким ростом средних размеров жидкокристаллических доменов.

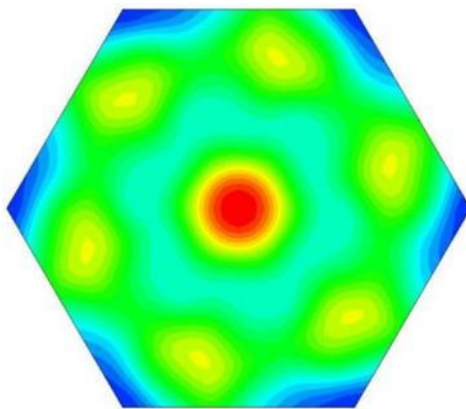


Рисунок 46. Распределение электронной плотности в плоскости (111) кубической ячейки симметрии $Pm\bar{3}n$, образованной соединением **X** при 170°C.

Разница в параметрах кристаллической решетки упомянутых соединений обусловлена большим размером мицелл за счет необходимости упаковать большие по размеру катионы в дендронах **X**. Отметим также наличие эпитаксиальных соотношений между двумерной колончатой и кубической мезофазами – реконструкция РЭП в плоскости (111) кубической ячейки симметрии $Pm\bar{3}n$, образованной молекулами **IX** при 170°C (рис. 46) – ясно

видны остатки колончатых супрамолекулярных агрегатов и наличие оси вращения шестого порядка.

При 235°C наблюдается переход примитивную кубическую мезофазу типа пластического кристалла (кривая 3 на рис. 45б). Такой же переход в соединении **IX** происходит при значительно более низкой температуре (161°C). Более того, в **X** эта мезофаза существует вплоть до деструкции материала – охлаждение образцов от температуры 250°C не приводит к восстановлению той или иной упорядоченной мезофазы (рис. 45б, кривая 4).

Охлаждение же образцов **X** из кубической мезофазы симметрии $Pm\bar{3}n$ до 120°C приводит к обратимому переходу в неупорядоченную колончатую мезофазу, стабильную вплоть до комнатной температуры ($D = 3.68$ нм, коэффициент температурного расширения $\beta = -3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

2.2.3. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатом калия (соединение XI)

Фазовое поведение 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоната калия **XI** существенно отличается от фазового поведения соединений **IX** и **X**. На термограммах его первого нагревания (рис. 47) наблюдаются четыре эндотермических пика: 18°C ($\Delta H_{1н} = 22$ кДж/моль), 47°C ($\Delta H_{2н} = 5.8$ кДж/моль), 123°C ($\Delta H_{3н} = 4.6$ кДж/моль), 171°C ($\Delta H_{4н} = 3.2$ кДж/моль). Тепловые эффекты последних трех из них характерны для переходов из одной жидкокристаллической мезофазы в другую. В то же время при нагревании образцов **XI** от комнатной температуры вплоть до 171°C на его оптических поляризационных микрограммах присутствует лишь фокально-коническая текстура, характерная для смектических и колончатых мезофаз. Выше 171°C образцы **XI** оптически изотропны, при этом тепловое поведение фокально-конической текстуры обратимо.

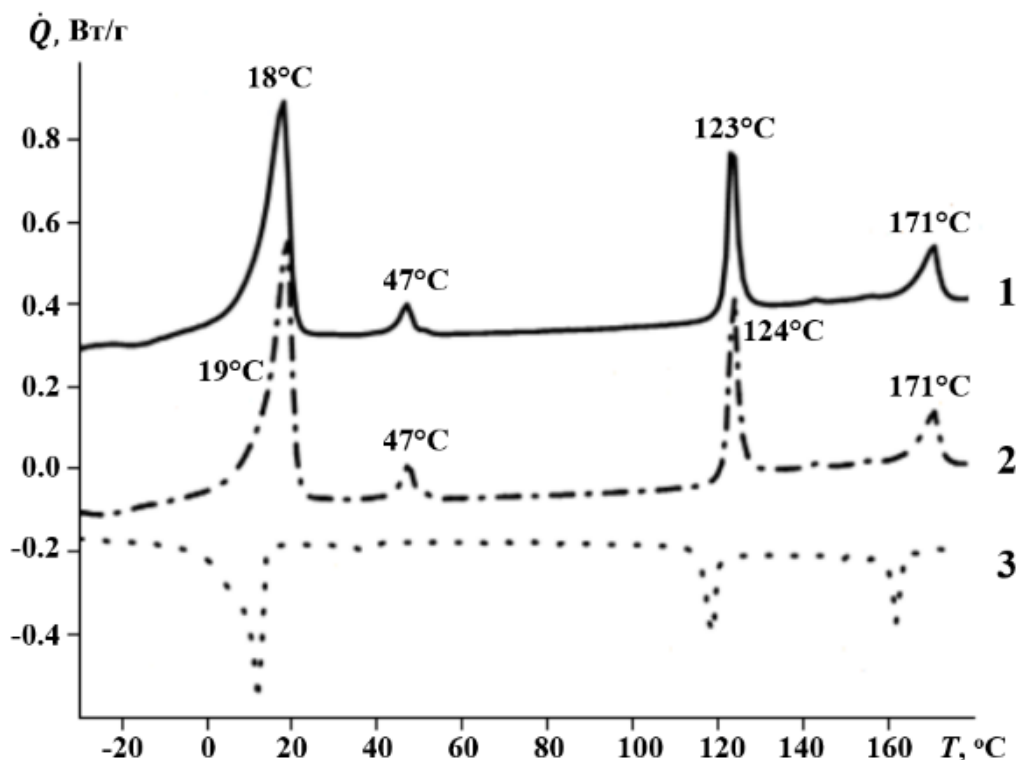


Рисунок 47. ДСК термограммы первого (1) и второго (2) нагревания, а также первого охлаждения (3) образцов соединения **XI**. Для удобства представления термограммы сдвинуты друг относительно друга вдоль вертикальной оси.

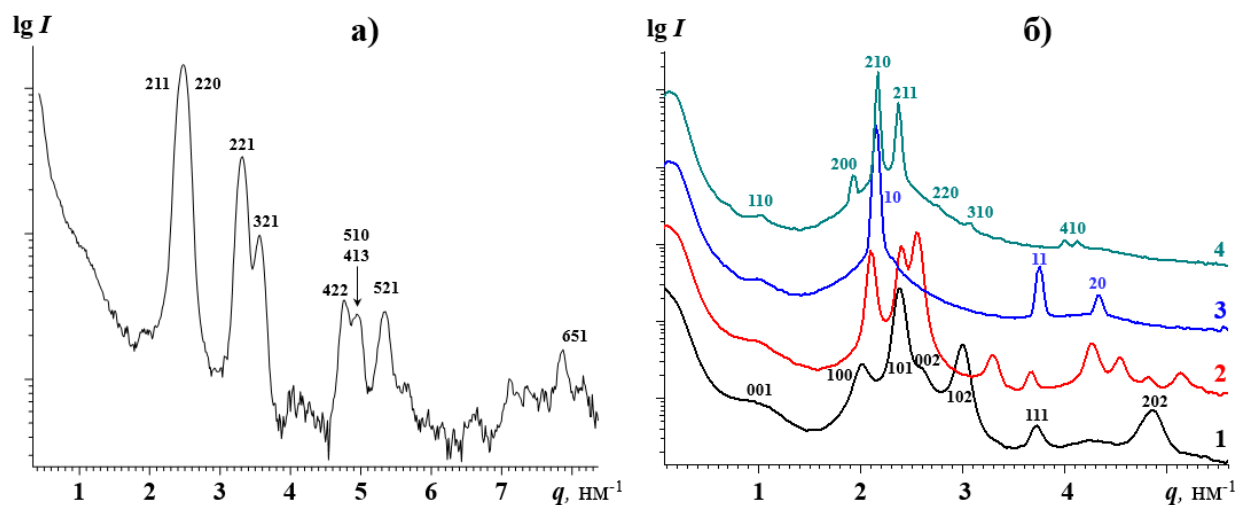


Рисунок 48. Малоугловые рентгенограммы соединения **XI** при комнатной температуре (а), а также при температурах (б) 100°C (1), 120°C (2), 170°C (3) 200°C (4). Показаны индексы рефлексов кристаллической гексагональной фазы (61, 64) и двумерной колончатой гексагональной мезофазы (63). Установка **МРХ**.

Рассмотрим структуру соединения **XI** и ее изменение с температурой более подробно. При комнатной температуре на малоугловых рентгенограммах свежих образцов (рис. 48а) наблюдаются более двадцати узких рефлексов, хорошо индексируемых кубической кристаллической

решеткой симметрии $I23$ с параметром ячейки $a = 6.39$ нм. Нагревание до 50°C (рис. 48б) приводит к переходу в гексагональную колончатую кристаллическую фазу с параметрами $a = 3.60$ нм и $c = 4.83$ нм (симметрия $P6/mmm$). Средний размер ее доменов, вычисленный из уравнения Хоземана, составляет 162 нм, а параметр кристалличности равен 2.9 %. Как уже неоднократно наблюдалось для колончатых мезофаз, сформированных жесткими мезогенными группами с длинными алифатическими окончаниями, диаметр цилиндров колончатой мезофазы меньше, чем удвоенная длина молекулы вещества. Этот эффект можно объяснить либо значительным наклоном мезогенных групп относительно оси колонны, как в случае соединений на основе галловой кислоты (см. главу 1), либо существенным взаимным проникновением алифатических окончаний, принадлежащих соседним колоннам. При дальнейшем нагревании при 123°C исчезают большеугловые, а также неэкваториальные большеугловые рефлексy – характерные признаки потери порядка внутри цилиндров колончатой мезофазы. После охлаждения до комнатной температуры корреляция порядка между колоннами восстанавливается.

Нагревание образцов **XI** выше 171°C приводит к формированию (оптически изотропной) кубической мезофазы симметрии $Pm\bar{3}n$ с параметром решетки $a = 6.48$ нм (рис. 48б, кривая 4). Как и в случае соединения **X**, домены кубической мезофазы обладают субмикронными размерами, что проявляется в зернистой структуре ее рентгеновских рефлексов.

При охлаждении из кубической мезофазы наблюдается формирование неупорядоченной двумерной гексагональной колончатой мезофазы D_{hd} ($d = 3.37$ нм), стабильной вплоть до комнатной температуры.

2.2.4. Фазовая диаграмма 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатов щелочных металлов

На основании данных, описанных выше для соединений IX – XII, можно сделать ряд важных обобщений о влиянии формы мезогенной группы на форму самоорганизующихся супрамолекулярных агрегатов и, соответственно, на фазовое поведение системы в целом. На рис. 49 приведены фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния системы от температуры и размера катиона для щелочных солей 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты в процессе первого (а) и второго (б) нагрева. Еще раз отметим, что структура свежих образцов определяется образованием кристаллосольватов мезогенных групп и остатков растворителя, использованного в процессе синтеза, поэтому для исследования взаимосвязи формы мезогенной группы и фазового поведения системы необходимо сосредоточиться на фазовых диаграммах, полученных при повторном нагревании материала.

В результате можно сделать несколько важных выводов.

При малом размере катиона, когда огибающая формы дендрона представляет из себя острый конус, наблюдается самоорганизация бислоевых структур. С увеличением размера катиона форма мезогенной группы становится более усеченной, и при самоорганизации таких дендронов более выгодной становится самоорганизация колончатых структур и двумерных гексагональных мезофаз. Кроме того, с увеличением размера катиона увеличивается и температура перехода в кубическую мезофазу типа пластического кристалла, предшествующую изотропизации. Этот факт можно объяснить вариацией функционала свободной энергии самоорганизующихся агрегатов для различных солей бензолсульфоновой кислоты.

Диаметр цилиндров неупорядоченной колончатой мезофазы фактически не зависит от размера катиона. Упорядоченная и неупорядоченная колончатая мезофазы могут сосуществовать в достаточно широком диапазоне температур, при этом параметры их двумерных гексагональных решеток отличаются

существенно. В то же время значительное перераспределение электронной плотности при переходе порядок-беспорядок в цилиндрах колончатой мезофазы проявляет себя в существенном изменении соотношения интенсивности их кристаллографических рефлексов. Потеря порядка внутри цилиндров не приводит к заметному изменению коэффициента температурного расширения образцов.

Как уже было отмечено в предыдущем параграфе, наиболее важной структурной чертой перехода из упорядоченной в неупорядоченную колончатую мезофазу, пожалуй, является резкое уменьшение диаметра цилиндров, обусловленное сдвигом усеченных секторообразных дендронов к их центрам. Таким образом, супрамолекулярные цилиндры можно рассматривать, как переключаемые ион-селективные каналы, открытые в области существования упорядоченной колончатой мезофазы и закрытые – в области существования неупорядоченной колончатой мезофазы. В следующих параграфах мы рассмотрим возможности изменения фазового поведения таких систем и тонкой настройки температуры переходов с помощью химического варьирования формы мезогенных агрегатов.

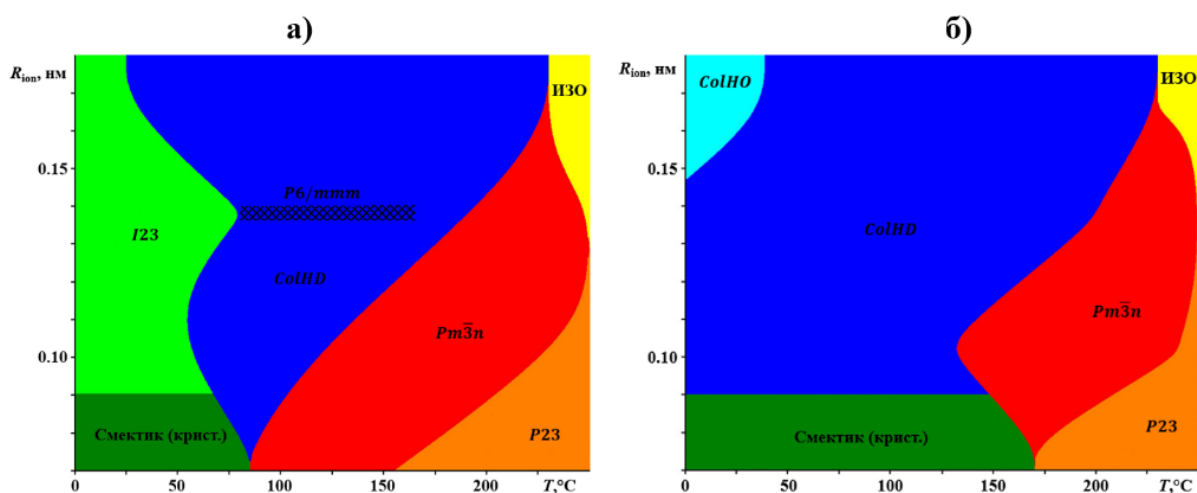


Рисунок 49. Фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния системы от температуры и размера катиона для щелочных солей 2,3,4-три(додecilокси) бензолсульфоновой кислоты: (а) – первый нагрев, (б) – второй нагрев.

2.3. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатами щелочных металлов и органических катионов

Важным фактором, определяющим взаимодействие усеченных дендронов между собой и, соответственно, образованных ими мезофаз, является характер нековалентного взаимодействия между ними. Например, координация ионов металла в щелочных солях 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты определяет локальное упорядочение секторообразных молекул и поэтому форму супрамолекулярных агрегатов и фазовое поведение системы в целом. В настоящем параграфе нами будет проведен сравнительный анализ фазового поведения соединений на основе 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты с фокальными группами, имеющими сравнимый размер, но существенно различную химическую природу и форму. Для решения поставленной задачи исследуем две пары соединений: соединение **IX** (234BSA12-Li) и 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонамид **XXV** (234BSA12-NH₂); соединение **XII** (234BSA12-Cs) и 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонат тетраметиламмония **XIII**. Первые соединения в представленных парах были изучены нами ранее, вторые же имеют органическую фокальную группу.

2.3.1. Сравнительный анализ самоорганизации 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоната лития и 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонамида

Выше нами было показано, что соединение **IX**, форма молекулы которого может быть представлена острым плоским сектором, формирует при комнатной температуре смектическую бислоевую мезофазу (межслоевое расстояние $d_L = 3.8$ нм), которая при 95°C обратимо переходит в кубическую мицеллярную фазы симметрии $Pm\bar{3}n$ ($a = 5.95$ нм). Такой переход можно связать с изменением формы молекулы с секторообразной на коническую за счет повышения мобильности алифатических окончаний. Элементарная ячейка кубической мезофазы содержит восемь рассеивающих элементов, два из которых занимают специальные позиции объемноцентрированной

решетки, а шесть остальных – специальные позиции на гранях ячейки. Два типа рассеивающих элементов отличаются друг от друга распределением электронной плотности в них. При повышении температуры две соседние мицеллы на каждой грани элементарной ячейки сливаются в одну, при этом образующиеся при слиянии супрамолекулярные агрегаты становятся похожими на мицеллы первого типа (узлы и центры куба). В результате описанного процесса наблюдается переход в мицеллярную мезофазу типа пластического кристалла с примитивной кубической ячейкой ($a = 2.585$ нм).

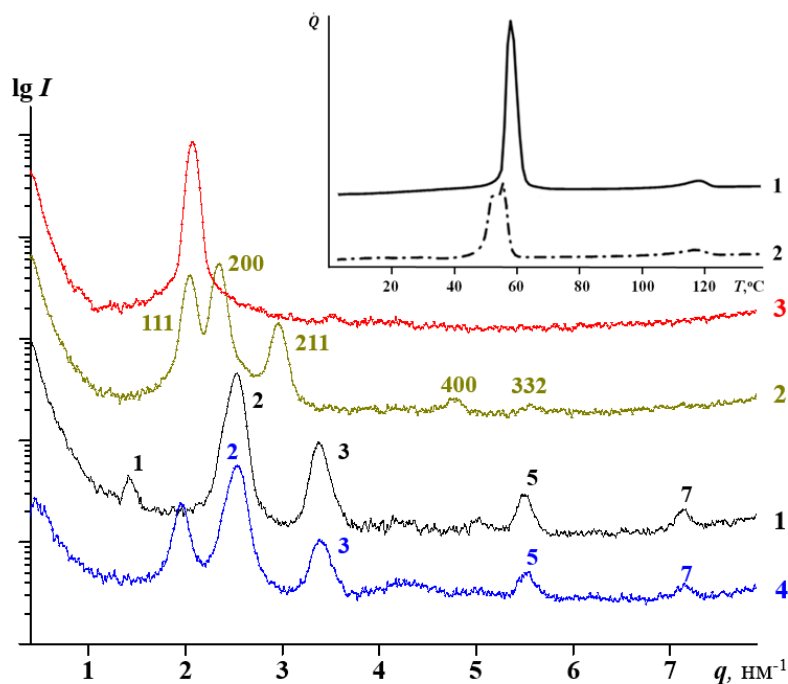


Рисунок 50. Малоугловые рентгенограммы образцов соединения **XXV** при температуре 30°C (1), 110°C (2), 140°C (3) и при 30°C после охлаждения от 140°C (4). На вставке – термограммы первого (1) и второго (2) нагревания образцов соединения **XXV**. Установка BNS.

Температурное поведение соединения **XXV** также характеризуется двумя фазовыми переходами – при 57°C ($\Delta H_1 = 59.9$ кДж/моль) и 119°C ($\Delta H_2 = 4.2$ кДж/моль). При комнатной температуре на рентгенограммах его свежих образцов наблюдаются как минимум пять порядков отражения смектической мезофазы с межслоевым расстоянием $d_L = 4.41$ нм (рис. 50, кривая 1). Поскольку длина молекул **XXV** в вытянутом состоянии не превышает 2.1 нм, можно предположить, что, как и в соединении **IX**, основной единицей структуры такой смектической мезофазы является бислои (рис. 51).

Важно отметить, однако, что если в **IX** межслоевое расстояние меньше, чем удвоенная длина молекулы вещества, то в **XXV** оно больше.

Нагревание образцов материала до 80°C приводит к фазовому переходу в кубическую фазу симметрии $Pm\bar{3}n$ ($a = 5.28$ нм, рис. 50, кривая 2) – появляются по крайней мере пять ее рефлексов с соотношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{111}^2 : d_{200}^2 : d_{211}^2 : d_{400}^2 : d_{332}^2 = 3 : 4 : 6 : 16 : 23$. Температура такого перехода значительно меньше, чем в **IX**, что свидетельствует о более сильном самоорганизующем взаимодействии катионов лития по сравнению с сульфонамидными группами. При дальнейшем нагревании до 140°C наблюдается резкое снижение интенсивности всех кристаллографических рефлексов за исключением рефлекса 111, отвечающего, вероятно, направлению наиболее плотной упаковки материала, а в районе температуры $T = 160^{\circ}\text{C}$ соединение **XXV** начинает деструктурировать. Отметим, что в соединении **IX** кубическая мезофаза является стабильной по крайней мере до 230°C . Охлаждение образцов **XXV** от 140°C приводит к восстановлению исходной смектической мезофазы, однако первый порядок отражения не восстанавливается; в то же время даже при комнатной температуре наблюдается рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию d_{111} кубической фазы симметрии $Pm\bar{3}n$.

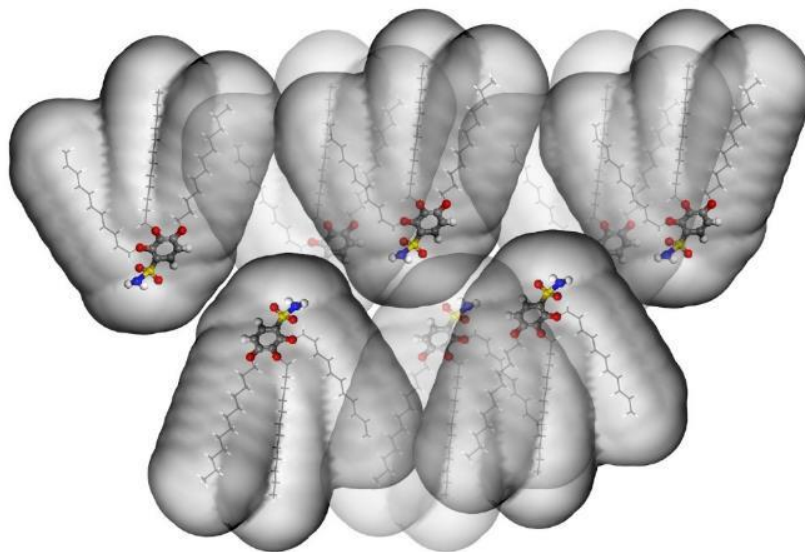


Рисунок. 51. Предполагаемая структура смектической мезофазы в соединении **XXV**.

В заключение можно сделать вывод, что оба изученных производных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты с маленькой по размеру фокальной группой демонстрируют схожее фазовое поведение – при комнатной температуре в них формируется бислоевая смектическая мезофаза, которая при нагревании переходит в кубическую мицеллярную фазу симметрии $Rm\bar{3}n$. В то же время химическая природа фокальной группы детально определяет структуру супрамолекулярных агрегатов и стабильность той или иной фазы.

2.3.2. Сравнительный анализ самоорганизации 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфонатов цезия и тетраметиламмония

Секторообразные дендроны 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоната цезия **XII** самоорганизуются с преимущественным образованием упорядоченных и неупорядоченных колончатых двумерных гексагональных мезофаз. Переход порядок-беспорядок внутри цилиндров колончатой мезофазы происходит при комнатной температуре, поэтому на рентгенограммах свежих образцов **XII** наблюдаются обычно два набора рефлексов, сосуществующих в широком диапазоне температур, а их относительная интенсивность существенно зависит от термической предыстории конкретного образца. Изотропизация наступает при 230°C.

Как видно из рис. 52, фазовое поведение соединения **XIII** характеризуется наличием нескольких фазовых переходов – на его термограммах нагревания наблюдаются пять фазовых переходов при температурах 47°C ($\Delta H_1 = 5.5$ кДж/моль), 90°C ($\Delta H_2 = 101.0$ кДж/моль), 132°C ($\Delta H_3 = 6.3$ кДж/моль), 158°C ($\Delta H_4 = 12.5$ кДж/моль) и 232°C ($\Delta H_5 = 1.6$ кДж/моль). Все переходы кроме второго являются обратимыми. Можно предположить, что при 90°C разрушается насцентная фаза, наличие которой обусловлено формированием кристаллосольватов в процессе синтеза материала **XIII**.

На малоугловых картинах соединения **XIII** при комнатной температуре наблюдаются несколько порядков рефлексов смектической бислоевой

структуры с межслоевым расстоянием $d = 4.45$ нм. Сметическая мезофаза стабильна вплоть до $80 \div 90^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании формируются выраженные большие кристаллиты фокально-конической текстуры (рис. 53), характерные для двумерной гексагональной упаковки.

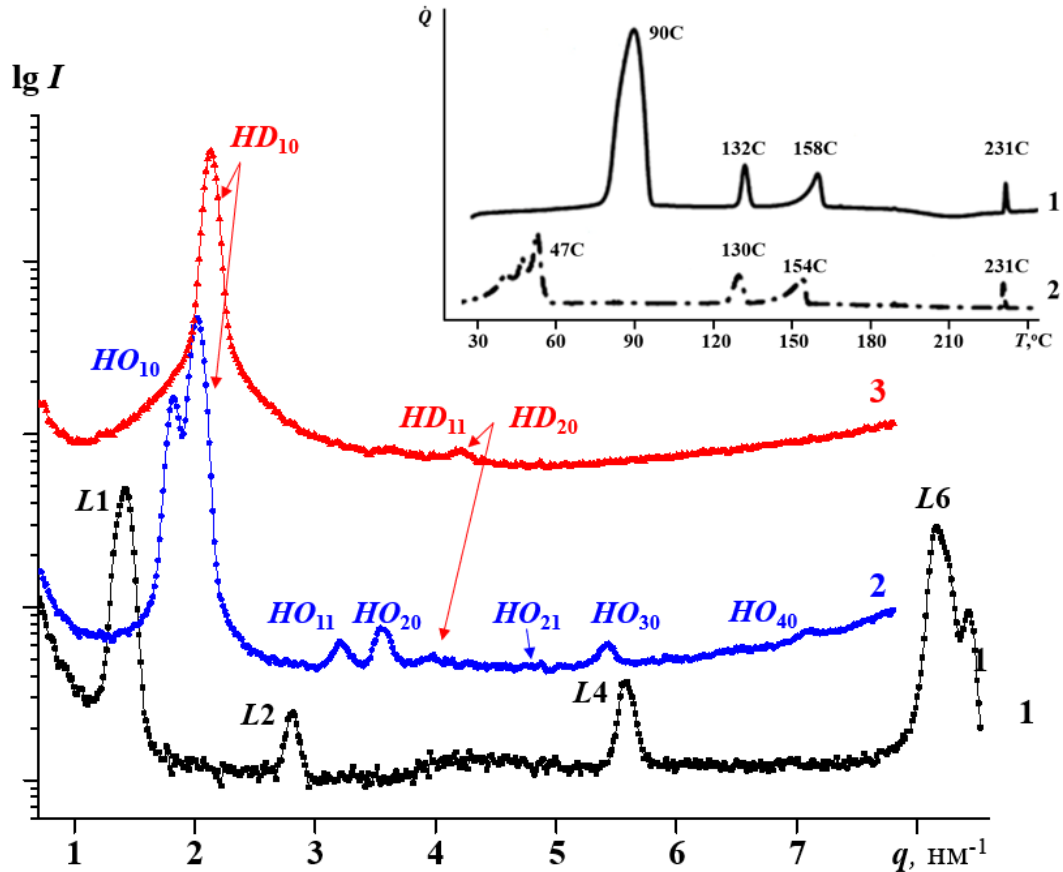


Рисунок 52. Малоугловые рентгенограммы образцов XIII при температуре 30°C (1), 170°C (2), 210°C (3). На вставке – термограммы первого (1) и второго (2) нагревания образцов материала. Установка BNS.

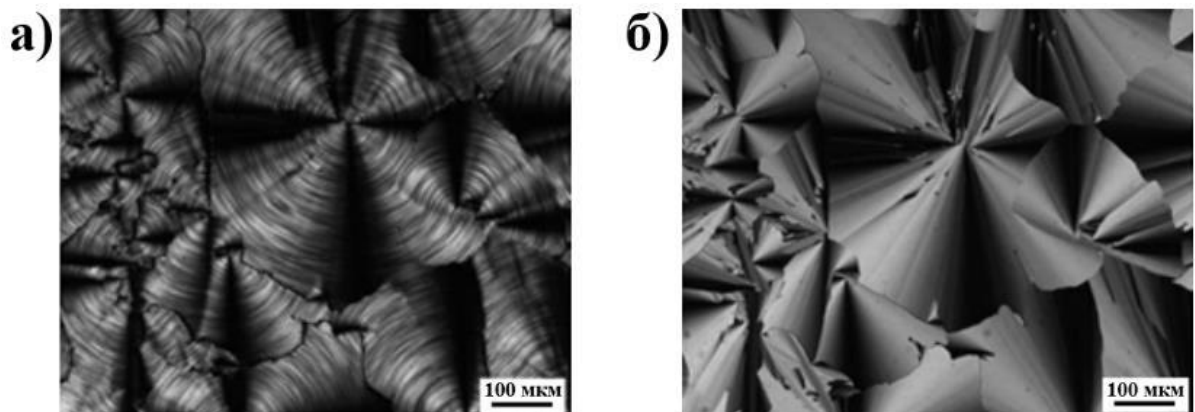


Рисунок 53. Оптические поляризационные микрофотографии образцов соединения XIII при 100°C (а) и 180°C (б).

Темные концентрические кольца такой текстуры свидетельствуют о наличии внутреннего порядка внутри цилиндров колончатой мезофазы. Диаметр цилиндров фактически не изменяется при нагревании, что также является характерной чертой упорядоченной колончатой мезофазы. В то же время интенсивность рентгеновских рефлексов растет за счет усовершенствования структуры в процессе отжига.

При 130°C на рентгенограммах появляется новый набор рефлексов с отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{10}^2 : d_{11}^2 : d_{20}^2 = 1 : 3 : 4$, характерным для двумерной колончатой мезофазы. В диапазоне температур между 130°C и 160°C домены упорядоченной и неупорядоченной колончатой мезофазы сосуществуют, поскольку потеря порядка в колончатых супрамолекулярных агрегатах происходит совместно, и поэтому целые домены остаются в упорядоченном состоянии даже при значительном нагревании. Одновременно при повышении температуры рефлексы неупорядоченной колончатой мезофазы становятся при нагревании всё уже за счет роста размера ее доменов. Темные концентрические круги на оптических поляризационных микрофотографиях просветляются, также свидетельствуя о потере порядка в цилиндрах колончатой мезофазы. При 160°C последние следы упорядоченной колончатой мезофазы окончательно исчезают. Охлаждение образцов **XIII** от 160÷170°C приводит к медленному восстановлению двумерной упорядоченной гексагональной колончатой мезофазы. Измеренные коэффициенты упорядоченной и неупорядоченной колончатой мезофазы составляют: $\beta_{ho} = -7.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\beta_{hd} = -8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Таким образом, наряду с ожидаемым заключением, что усеченная секторообразная форма мезогенной группы способствует развитию колончатых мезофаз, можно отметить, что общим явлением для фазового поведения производных 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты с достаточно большими фокальными группами является обширная область сосуществования упорядоченных и неупорядоченных колончатых мезофаз. Этот факт можно объяснить одновременной работой нескольких факторов.

Во-первых, должно существовать определенное ограничение на движение мезогенных групп внутри цилиндров упорядоченной колончатой фазы, и именно здесь важна величина фокальной группы. Следующий фактор – отрицательный скачок размера цилиндрических супрамолекулярных агрегатов при переходе порядок-беспорядок внутри них. В таких условиях внезапный переход в неупорядоченное состояние внутри одного цилиндра и последующее уменьшение его поперечного размера предоставляет свободное пространство для дополнительных перемещений в соседних колоннах, что приводит к эффекту домино в больших по размеру доменах вещества.

Еще раз отметим общий вывод – размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.

В следующем параграфе мы проверим разработанный нами подход другом подклассе объектов – дендронах симметричной 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты.

2.4. Влияние формы мезогенной группы на структуру и фазовое поведение щелочных солей

3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты

Выше на ряде примеров нами было убедительно показано, что размер и форма фокальной группы секторообразных дендронов оказывают решающее влияние на надмолекулярную организацию материала. Рассмотрим теперь практически важную группу соединений – щелочные соли 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты. Отметим, что методы синтеза симметричных и несимметричных бензолсульфонатов, детально описанные в работе [213], значительно отличаются друг от друга. Поэтому свежие образцы 2,3,4- и 3,4,5-три(додецилокси)бензолсульфонатов обладают существенно различающейся растворимостью, а также структурой насцентной фазы, которая определяется типом образованного в процессе синтеза сольват-иона.

2.4.1. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатом лития (соединение XV)

Исходный образец соединения XV обладает слоевой структурой, выражающейся в присутствии двух максимумов с угловым положением $q_1 = 1.9 \text{ нм}^{-1}$ и $q_2 = 3.85 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 54, кривая 1). Нагревание материала до 60°C приводит к переходу в неупорядоченную колончатую фазу с диаметром 3.59 нм , характеризующуюся рефlekсами 10, 11 и 20 (рис. 54, кривая 2).

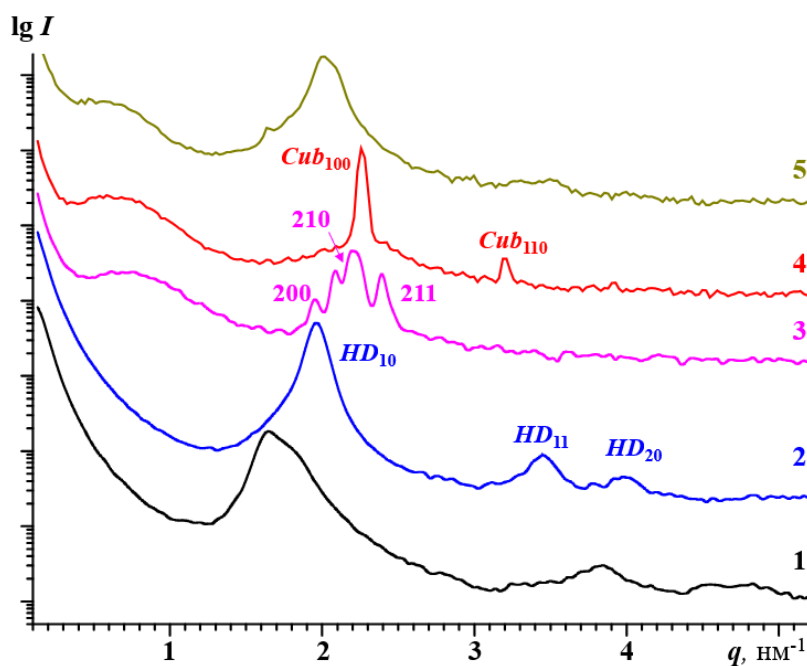


Рисунок 54. Малоугловые рентгенограммы образцов соединения XV при температуре 20°C (1), 70°C (2), 160°C (3), 190°C (4) и при 20°C после охлаждения от 190°C (5). Установка МРХ.

При дальнейшем нагревании диаметр составляющих ее цилиндров уменьшается, а при 150°C имеет место переход в кубическую мезофазу симметрии $Pm\bar{3}n$ (параметр решетки $a = 6.45 \text{ нм}$, вычислен из положений наблюдаемых рефlekсов 200, 210 и 211). Температурный диапазон ее существования очень узок – на приведенной на рис. 54 кривой 3 уже при 160°C наблюдается развитие узкого рефlekса 100 примитивной кубической решетки ($q = 2.09 \text{ нм}^{-1}$). Нагревание материала до 180°C приводит к его изотропизации. Необходимо отметить, что все наблюдаемые переходы являлись необратимыми или кинетически замедленными – охлаждение не приводило к восстановлению той или иной мезофазы.

2.4.2. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатом натрия (соединение XVI)

На термограммах ДСК первого нагревания образцов соединения XVI наблюдаются два перехода: при 89°C ($\Delta H = 2.8$ кДж/моль) и 110°C ($\Delta H = 13.1$ кДж/моль). Длительный отжиг материала при температурах 180÷200°C приводит к появлению на его оптических поляризационных микрофотографиях пропеллерообразной текстуры, описанной выше и характерной для гексагональных двумерных колончатых мезофаз. При дальнейшем нагревании (в области $T \sim 250^\circ\text{C}$) образцы быстро разлагались непосредственно из жидкокристаллического состояния. При охлаждении материала от 200°C наблюдали лишь один фазовый переход при -4°C , соответствующий кристаллизации материала. В следующих циклах нагревание-охлаждение соединение испытывает два обратимых перехода (см. вставку на рис. 55): при -7°C ($\Delta H = 12.6$ кДж/моль) и 145°C ($\Delta H = 2.3$ кДж/моль).

Свежие образцы XVI при комнатной температуре характеризуются бислоевой смектической упаковкой мезогенных групп с межплоскостным расстоянием $L = 3.76$ нм, меньшим, чем удвоенная длина молекулы соединения в вытянутом состоянии (2.36 нм). Такая структура широко встречается в соединениях на основе три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты, причины ее образования были разобраны нами выше (см., например, рис. 51). Нагревание материала до 50°C приводит к появлению нового набора рефлексов упорядоченной колончатой фазы с диаметром колонны $D = 4.62$ нм, которая существует вплоть до 200°C, когда она испытывает переход в неупорядоченную колончатую фазу ($D = 3.74$ нм). Переход порядок-беспорядок кинетически замедлен – рефлексы упорядоченной и неупорядоченной колончатой мезофазы сосуществуют в широком диапазоне температур, полное разрушение порядка в цилиндрах колончатой фазы

наблюдается только после длительного отжига образцов при высокой температуре. Неупорядоченная колончатая фаза стабильна при охлаждении до комнатной температуры.

Сравнение фазового поведения 2,3,4- и 3,4,5-три(додецилокси)бензолсульфонатов натрия позволяют сделать важные выводы о влиянии формы монодендрона на структуру супрамолекулярных агрегатов. В материале **XVI** колончатая фаза гораздо более стабильна; при нагревании не наблюдается перехода в пластический кристалл. Таким образом, сдвиг фокальной группы в симметричное положение монодендрона эквивалентен его эффективному удлинению и, соответственно, уменьшению его конического угла.

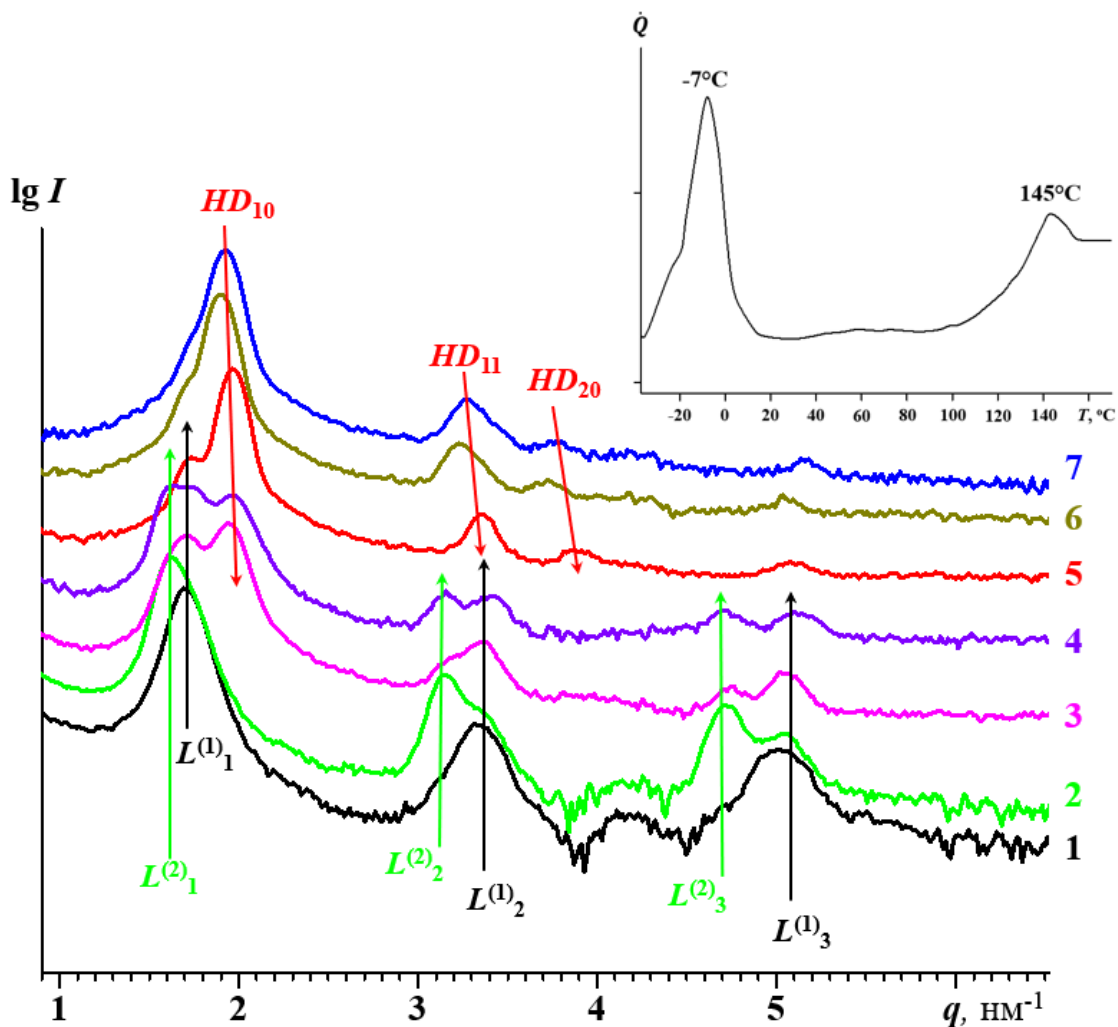


Рисунок 55. Малоугловые рентгенограммы образцов соединения **XVI** при комнатной температуре (1), 80°C (2), 170°C (3), 30°C после охлаждения до 170°C (4), при втором нагревании до 200°C (5), и при повторном охлаждении до 120°C (6) и 30°C (7). На вставке – термограмма второго нагревания материала. Установка BNS.

2.4.3. Фазовое поведение и структура супрамолекулярных агрегатов, сформированных 3,4,5-три(додeciлокси) бензолсульфонатом калия (соединение XVII)

На термограммах первого нагревания соединения XVII (вставка на рис. 56) наблюдается двойной пик плавления (максимумы при 56°C и 66°C), соответствующий разрушению насцентной структуры. Этот переход сопровождается появлением характерной мозаичной текстуры на оптических микрофотографиях образцов в скрещенных поляроидах. При дальнейшем нагревании наблюдается широкий эндотермический максимум при 182°C ($\Delta H = 5$ кДж/моль). Исчезновение характерной жидкокристаллической текстуры может свидетельствовать либо о плавлении, либо о переходе в оптически изотропную кубическую мезофазу. На кривых охлаждения и повторного нагревания охлаждения воспроизводится высокотемпературный эндотермический максимум при 182°C; кроме того, можно видеть широкий пик при -13°C ($\Delta H = 12.6$ кДж/моль), соответствующий, по-видимому, как и в случае соединения XVI, кристаллизации материала.

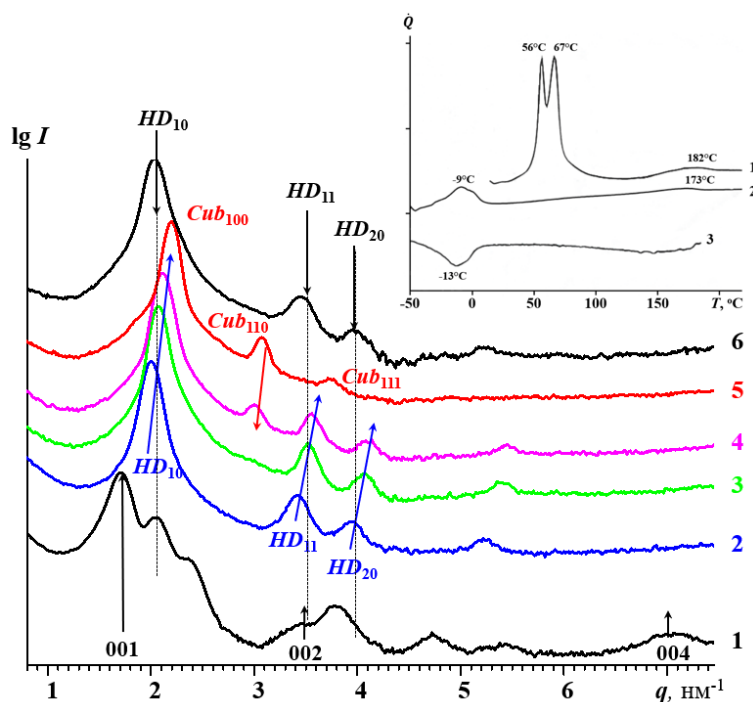


Рисунок 56. Малоугловые рентгенограммы образцов соединения XVII при комнатной температуре (1), 80°C (2), 160°C (3), 190°C (4), 230°C (5), и после охлаждения до комнатной температуры от 230°C (6). На вставке – термограмма первого (1) и второго (2) нагревания, а также первого охлаждения (3). Установка МРХ.

В свежих образцах **XVII** формируется трехмерная гексагональная упаковка с параметрами решетки $a = 3.66$ нм и $c = 7.35$ нм, характеризующаяся богатым набором кристаллографических рефлексов (рис. 56). При температурах выше 70°C наблюдаются четыре рефлекса с соотношением квадратов межплоскостных расстояний, характерным для колончатой мезофазы: $d_{10}^2 : d_{11}^2 : d_{20}^2 : d_{21}^2 = 1 : 3 : 4 : 7$. В то же время, в большеугловой области не наблюдается упорядоченного рассеяния, что свидетельствует об отсутствии порядка внутри цилиндров колончатой фазы. Параметр двумерной гексагональной решетки неупорядоченной колончатой мезофазы составляет $a = 3.66$ нм. Следует отметить, что это значение хорошо совпадает с параметром a в насцентной трехмерной гексагональной колончатой фазе. Более того, в материале **XVII** при нагревании выше 50°C также наблюдается кристаллическая колончатая мезофаза с параметрами $a = 3.67$ нм и $c = 5.35$ нм. Коэффициент термического расширения неупорядоченной колончатой фазы составляет $\beta = -1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Охлаждение образцов до комнатной температуры и последующий отжиг на воздухе не приводили к восстановлению трехмерной структуры.

Фазовый переход при 180°C сопровождается появлением нового рефлекса ($d = 2.04$ нм), однако рефлексы колончатой мезофазы исчезают лишь при $220 \div 230^\circ\text{C}$. При 230°C наблюдаются три рефлекса, характеризующихся отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{100}^2 : d_{110}^2 : d_{111}^2 = 1 : 2 : 3$, соответствующие кубической мезофазе типа пластического кристалла с примитивной кристаллической решеткой ($a = 2.88$ нм). Поскольку рефлекс 10 колончатой фазы близок по положению рефлексу 100 кубической, можно предположить, что переход из двумерной колончатой в трехмерную мезофазу сопровождается эпитаксиальным соотношением $d_{10}^{(\text{col})} = d_{100}^{(\text{cub})}$. Таким образом, возможный механизм перехода заключается в увеличении продольных флуктуаций плотности цилиндров колончатой фазы при повышении температуре, их взаимном упорядочении и, наконец, разрушении цилиндров при 180°C (механизм такого перехода описан

подробно в главе 1). Охлаждение материала ведет к восстановлению неупорядоченной колончатой фазы с параметром двумерной решетки $a = 3.56$ нм.

Напомним, что в соединении **XI** при температурах выше 171°C развивается кубическая мезофаза симметрии $Pt\bar{3}n$ (параметр кристаллической решетки $a = 6.24$ нм): хотя температура перехода из неупорядоченной колончатой мезофазы в пластический кристалл практически совпадает для обоих соединений, структура мицелл кубической фазы для них весьма различна. Таким образом, температура перехода определяется в основном взаимодействием ароматической и алифатической части монодендрона, в то время как организация его фокальных групп играет определяющую роль при образовании мицелл пластического кристалла.

2.4.4. Сравнительный анализ структуры и фазового поведения солей 2,3,4- и 3,4,5-три(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты

Для анализа температурного поведения щелочных солей 3,4,5-три(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты рассмотрим сводную фазовую диаграмму – зависимость фазового состояния системы от температуры и размера катиона (рис. 57). Размер иона изменялся от 0.1 нм до 0.167 нм, помимо того, в диаграмму включено также фазовое поведение 3,4,5-три(ундец-энилокси)бензолсульфоната цезия. Видно, что для исследованных соединений характерно формирование колончатых структур различной симметрии, а также кристаллические смектические и кубические фазы типа пластического кристалла.

На основании анализа рис. 57 можно сделать несколько важных выводов. В большинстве соединений наиболее стабильной является неупорядоченная гексагональная колончатая фаза. Ее диаметр практически не зависит от размера иона: строение заместителей и тип их присоединения оказывают существенно большее влияние, чем размер фокусной группы. В то же время размер иона оказывает значительное влияние на стабильность и

температурный диапазон ее существования. Так, например, в соединении **XVII**, в отличие от **XVI** и **XV**, колончатая фаза становится устойчивой уже при комнатной температуре. Кубические фазы формируются в основном при высоких температурах, в солях 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты они встречаются значительно реже, чем для дендронов на основе несимметричной 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты.

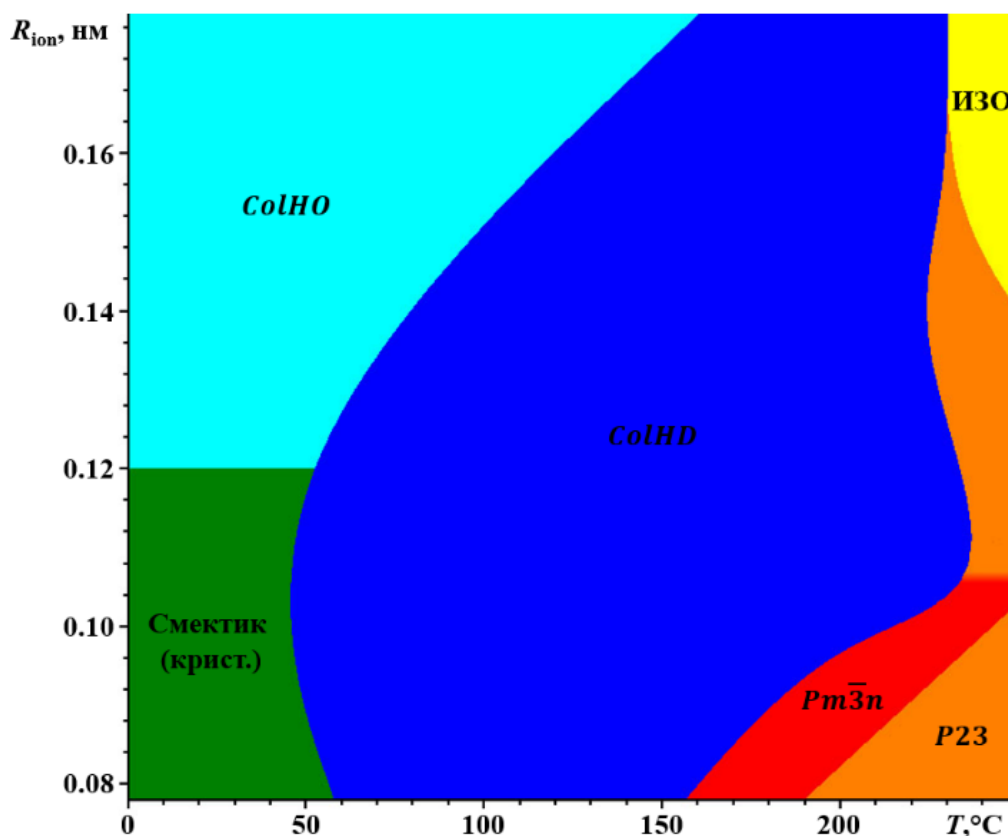


Рисунок 57. Фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния системы от температуры и размера катиона для щелочных солей 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты.

В упорядоченной колончатой фазе диаметр колончатой фазы практически не зависит от температуры для всех исследованных соединений. Переход порядок-беспорядок внутри цилиндров колончатой фазы, образованной секторообразными 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатами щелочных металлов, сопровождается значительным (до 25%) уменьшением диаметра колонн. Диаметр цилиндров в неупорядоченной колончатой фазе практически не зависит от размера иона: строение заместителей и положение их

присоединения оказывают существенно большее влияние, чем размер фокусной группы.

Изменение типа присоединения иона существенно влияет на фазовое поведение соединений на основе бензолсульфоновой кислоты. В солях калия и цезия диаметр колонны в неупорядоченной фазе больше при ассиметричном положении сульфоновой группы – 3.69 нм (XI) и 3.9 нм (XII) против 3.66 нм (XVII) и 3.81 нм (XVIII) при комнатной температуре. Для натриевых солей наблюдается обратный эффект – 3.78 нм (X) и 3.69 нм (XVI) соответственно. Область стабильности полученных колончатых фаз также больше в солях 3,4,5-трис-(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты.

В следующей главе будут расширены возможности по изменению формы монодендронов – будет исследовано температурное поведение 3,4,5-три(алкилокси)бензолсульфонатов цезия при различной длине алифатических окончаний.

2.5. Влияние длины алифатических заместителей на структуру супрамолекулярных агрегатов и фазовое поведение солей 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты

В третьей главе на примере производных галловой кислоты нами было убедительно показано, что длина алифатических окончаний оказывает существенное влияние на температурное поведение амфифильных секторообразных монодендронов. Это связано, в первую очередь, с изменением формы мезогенной группы, а также с изменением относительных долей ароматической и алифатической частей. Кроме того, при изменении длины алкильных окончаний изменяются теплофизические свойства алифатической матрицы, что также оказывает значительное влияние на фазовое поведение системы. В настоящем параграфе нами проведен сравнительный анализ супрамолекулярных агрегатов, образованных 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфонатами цезия с различной длиной алифатических окончаний: 8 (XIX), 10 (XX), 11 (XXI), 12 (XVIII), 14 (XXII), 16 (XXIII), 18 (XXIV) атомов углерода, исследовано их фазовое поведение.

На рис. 58 представлены малоугловые рентгенограммы соединений **XVIII** – **XXI** при комнатной температуре. Наблюдается семь рефлексов, отношение квадратов соответствующих им межплоскостных расстояний составляет $1 : 3 : 4 : 7 : 9 : 12 : 13$, что является характерным для двумерной гексагональной колончатой фазы. Наличие двух сравнительно узких рефлексов в большеугловой области рассеяния ($d_1 = 3.92 \text{ \AA}$, $d_2 = 3.77 \text{ \AA}$) свидетельствует об упорядоченном расположении дендронов в самоорганизующихся супрамолекулярных колоннах. Кроме того, межплоскостное расстояние, соответствующее второму большеугловому рефлексу, хорошо соответствует толщине бензольного кольца (3.74 \AA). Этот факт позволяет предположить наличие стекинга ароматических частей монодендронов. Важно отметить, что относительные интенсивности малоугловых рефлексов сходны во всех четырех образцах, что свидетельствует об одинаковости распределения электронной плотности и, соответственно структуры образованных монодендронами **XVIII** – **XXI** супрамолекулярных агрегатов.

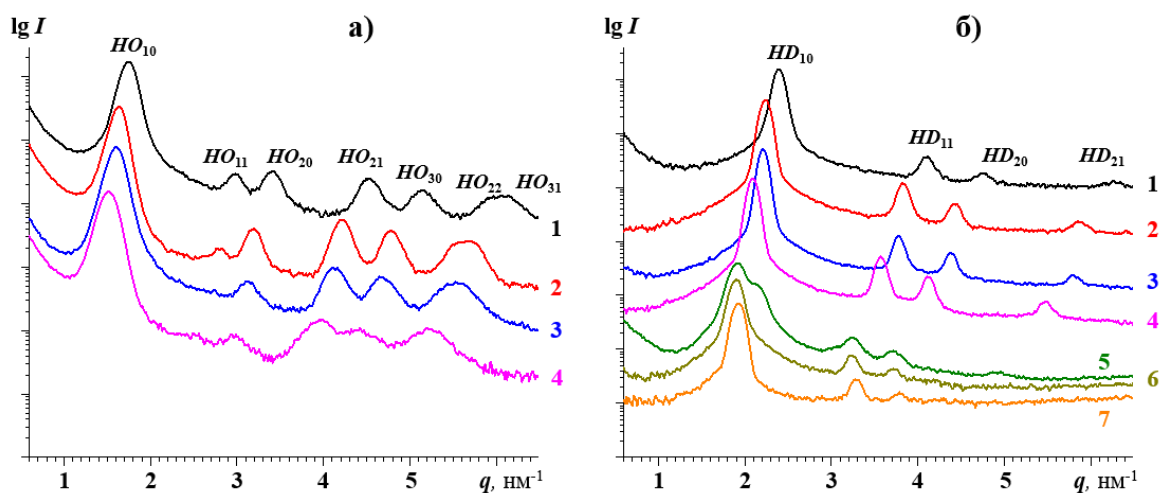


Рисунок 58. Малоугловые дифрактограммы соединений **XIX** (1), **XX** (2), **XXI** (3), **XVIII** (4), **XXII** (5), **XXIII** (6), **XXIV** (7) при комнатной температуре (а) и при $T = 180^\circ\text{C}$. Установка BNS.

Рассчитанный диаметр колонн в соединении **XIX** составляет $D = 41.9 \text{ \AA}$. В то же время, удвоенная длина молекулы **XIX** в вытянутом состоянии не превышает 37.3 \AA . Таким образом, можно однозначно утверждать о наличии каналов значительного размера ($b = 4.6 \text{ \AA}$, или 11 % диаметра колонны) в

центре цилиндров колончатой фазы. Аналогичное наблюдение можно сделать и для **XX** ($D = 45.3 \text{ \AA}$, $b \geq 4.3 \text{ \AA}$) и **XXI** ($D = 46.2 \text{ \AA}$, $b \geq 3.2 \text{ \AA}$), структура же центральных каналов в цилиндрах колончатой мезофазы соединения **XVIII** была описана нами подробно в первом параграфе настоящей главы ($D = 48.8 \text{ \AA}$, $b \geq 3.7 \text{ \AA}$). Увеличение диаметра колонн в ряду соединений **XVIII** – **XXI** можно объяснить увеличением длины алифатических окончаний, наклон которых по отношению к плоскости бензольного кольца составляет 45° . Этот вывод подтверждается и результатами молекулярного моделирования.

Переход в неупорядоченную колончатую фазу для соединений **XVIII** – **XXI** происходит в узком диапазоне температур $115 \div 120^\circ\text{C}$ (рис. 59). Он сопровождается исчезновением большеугловых рефлексов (потеря порядка внутри супрамолекулярных цилиндров колончатой фазы) и резким уменьшением их полуширины (увеличение эффективного размера кристаллитов до субмикронного за счет исчезновения междоменных границ – потеря порядка внутри колонн в соседних доменах приводит к отсутствию кристаллографической разницы между этими доменами). Кроме того, наблюдается значительный скачок диаметра колонн, составляющий $20 \div 25 \%$ его значения при комнатной температуре, связанный, как было показано в части 2.1, с разупорядочением мезогенных групп и последующим закрытием ионного канала. Отметим, что в соединениях на основе галловой кислоты наблюдалась сильная зависимость температуры порядок-беспорядок от длины алифатических окончаний, играющих стабилизирующую роль в упорядочении мезогенных групп в супрамолекулярных агрегатах колончатой фазы. В случае дендронов на основе бензолсульфоновой кислоты движущей силой самосборки являются ионные силы, в то время как для мезогенных групп на основе галловой кислоты – более слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Поэтому в первом случае структура супрамолекулярных агрегатов определяется в основном взаимной упаковкой ионов цезия и ароматических колец бензолсульфоновой кислоты. Во втором же случае

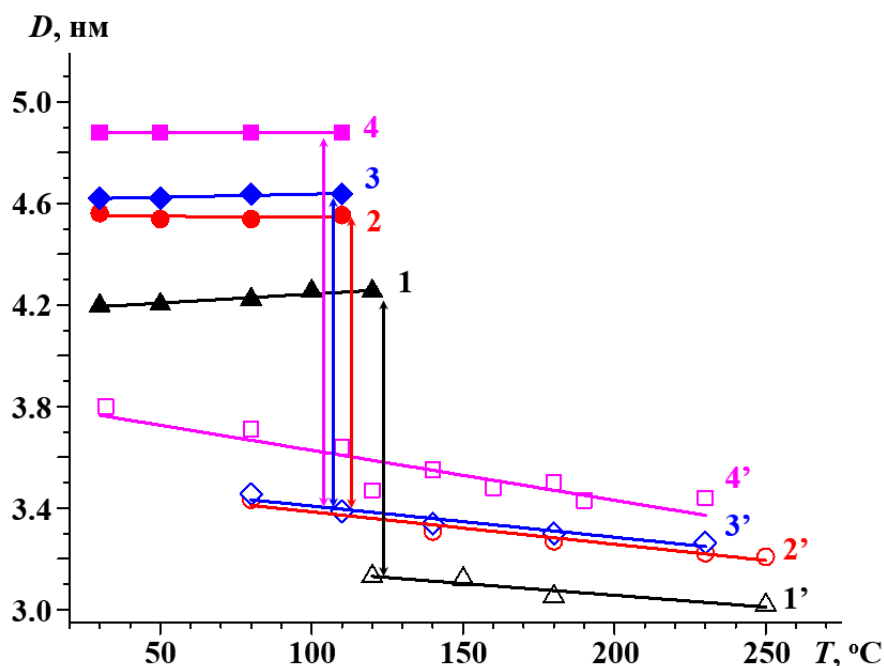


Рисунок 59. Зависимость диаметра упорядоченной (1 – 4) и неупорядоченной (1' – 4') для соединений XIX (1, 1'), XX (2, 2'), XXI (3, 3'), XVIII (4, 4').

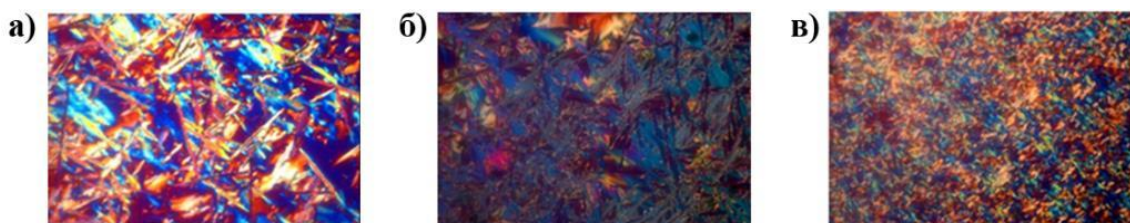


Рисунок 60. Поляризационные оптические микрофотографии соединений XIX при $T = 280^{\circ}\text{C}$ (а), XX при $T = 180^{\circ}\text{C}$ (б) и XXI при $T = 180^{\circ}\text{C}$ (в).

сегрегация различных компонент амфифильной молекулы также оказывает значительное влияние на температуру и механизм фазового перехода.

В температурном интервале существования неупорядоченной колончатой фазы образцы соединений XVIII – XXI характеризуются типичной фокально-конической текстурой на поляризационных оптических микрофотографиях (рис. 60). Как и в подавляющем большинстве рассмотренных выше секторообразных дендронов на основе галловой и бензолсульфоновой кислот, неупорядоченная колончатая мезофаза XVIII – XXI отличается большим по модулю отрицательным коэффициентом температурного расширения. Изотропизация упомянутых материалов наблюдается при температурах порядка 250°C .

В условиях вакуумной рентгеновской камеры охлаждение соединений **XVIII – XXI** из изотропного состояния приводит к восстановлению неупорядоченной колончатой фазы, стабильной вплоть до комнатной температуры. Вероятно, упорядочение отдельных дендронов внутри колончатых супрамолекулярных агрегатов координируется молекулами воды [287], и в их отсутствие кинетически затруднено. Переход в упорядоченную колончатую фазу при комнатной температуре наблюдали только после отжига образцов на воздухе в течение суток.

Характерной чертой соединений **XVIII – XXI** (длина алифатических окончаний $n = 14, 16$ и 18 атомов углерода соответственно) является уменьшение диаметра цилиндров колончатой упорядоченной мезофазы относительно диаметра цилиндров колончатой упорядоченной мезофазы с увеличением длины алифатических окончаний. Кроме того, при удлинении алифатических окончаний происходит их взаимное упорядочение – в области больших углов на рентгенограммах всех соединений второй группы наблюдается большеугловой рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 4.27 \AA , совпадающему с межплоскостным расстоянием d_{100} в гексагональной фазе, образованной длинными алканами [259].

Для соединения **XXII** при комнатной температуре наблюдается упорядоченная колончатая мезофаза с диаметром цилиндров $D = 3.9$ нм. При повышении температуры до 70°C наблюдается образование неупорядоченной гексагональной колончатой мезофазы с диаметром цилиндров $D = 3.5$ нм. Дальнейшее нагревание ведет к формированию при 140°C кубической мезофазы симметрии $Pm\bar{3}n$.

Для соединения **XXIII** при комнатной температуре также наблюдается упорядоченная колончатая мезофаза с диаметром цилиндров $D = 3.6$ нм, которая сосуществует с насцентной фазой, координированной сольват-ионами. При повышении температуры до 80°C наблюдается образование неупорядоченной колончатой гексагональной мезофазы с диаметром цилиндров $D = 3.7$ нм. При 110°C происходит изотропизация образца.

В образцах **XXIV** с наиболее длинными алифатическими окончаниями температуре наблюдается колончатая упорядоченная мезофаза с диаметром цилиндров $D = 3.3$ нм. В большеугловой области рассеяния наблюдаются три рефлекса, соответствующие межплоскостным расстояниям 0.441, 0.424 и 0.405 нм. При повышении температуры до 100°C наблюдается переход в неупорядоченную колончатую фазу с диаметром цилиндров $D = 3.7$ нм, а изотропизация наблюдается при 160°C . Охлаждение до комнатной температуры ведет к формированию колончатой прямоугольной фазы с параметрами $a = 5.03$ нм, $c = 3.66$ нм. Как видно из представленных выше данных, переход порядок-беспорядок в соединениях **XXIII** и **XXIV** сопровождается не уменьшением, а увеличением диаметра цилиндров. Этот факт в настоящее время не имеет достаточного объяснения и требует дальнейшего детального изучения.

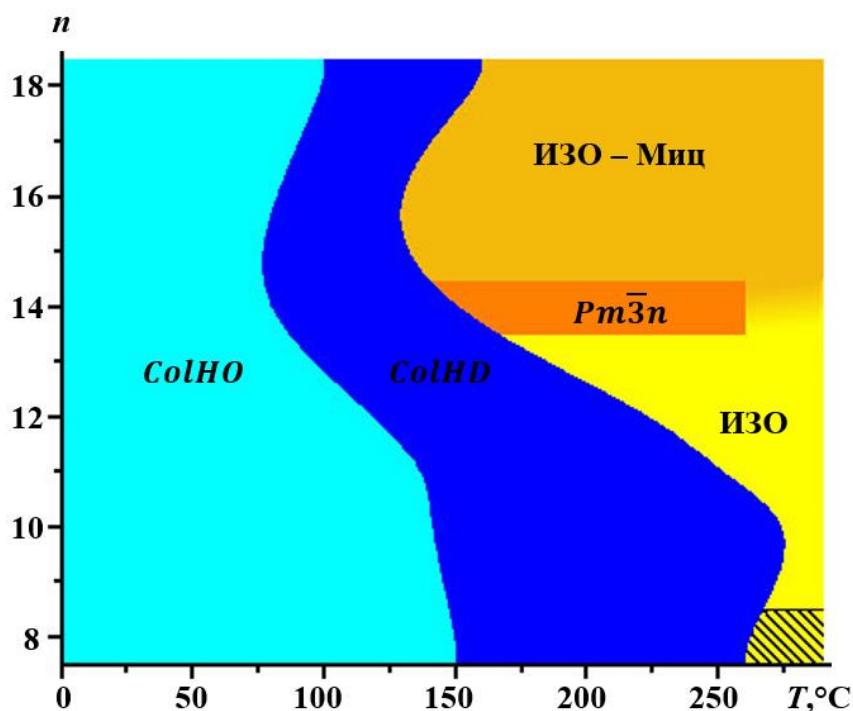


Рисунок 61. Фазовая диаграмма – зависимость фазового поведения 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфонатов цезия от длины алифатических окончаний.

На рис. 61 представлена фазовая диаграмма – зависимость фазового поведения от длины алифатических окончаний и температуры для 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфонатов цезия. Видно, что инкрементные изменения структуры секторообразных дендронов приводит к

предсказуемому изменению фазового поведения материала. Отметим еще два важных вопроса, требующих пристального внимания. Во-первых, при увеличении длины алифатических окончаний температура перехода порядок-беспорядок в цилиндрах колончатой гексагональной фазы практически не изменяется в области $n = 8 \div 12$, а затем резко падает. В то же время, для соединений на основе галловой кислоты наблюдается монотонное увеличение температуры упомянутого перехода при увеличении длины алифатических окончаний. Заметим, что существенным отличием молекул исследованных производных галловой и бензолсульфоновой кислоты является отношение долей ароматической и алифатической частей: в галловой кислоте оно существенно выше. В некотором роде указанные классы секторообразных дендронов находятся на противоположных концах спектра соединений, способных к образованию колончатой мезофазы. Кроме того, сам переход в соединениях на основе галловой кислоты вызван увеличением колебаний угла наклона молекулы к оси цилиндра (*tilt angle*), в то время как в соединениях на основе *три*(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты важную роль играет радиальное смещение дендрона. Представленных наблюдений, однако, недостаточно для детального понимания эффекта, который, несомненно, требует дополнительного теоретического объяснения.

Во-вторых, привлекает внимание область изотропного расплава, в которую при $n = 14$ глубоко вклинивается высокотемпературная кубическая мезофаза типа пластического кристалла. Можно предположить, что сверху и снизу от нее локальное упорядочение дендронов в изотропном расплаве существенно разное. При малой длине алифатических окончаний разрушение колонн неупорядоченной колончатой мезофазы приводит появлению истинного расплава. В то же время, при $n = 14$ такое разрушение происходит по механизму, описанному нами выше в главе 1 для производных галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями – взаимное упорядочение флуктуаций электронной плотности приводит к формированию индивидуальных глобул, которые в свою очередь упорядочиваются по

принципу плотной упаковки в кубическую кристаллическую решетку. При дальнейшем удлинении алифатических окончаний механизм разрушения колончатой мезофазы, по-видимому, не изменяется, однако в силу ряда причин (нарушение сферической формы мицелл из-за вариации долей ароматической и алифатической мицелл, из-за увеличения их размера, и т.п.) упорядочения мицелл не наблюдается.

В следующем параграфе мы продолжим исследование 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфонатов цезия с различной длиной алифатических окончаний. Будет исследовано их поведение в условиях дополнительных геометрических ограничений – при формировании ленгмюровских слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт.

2.6. Ленгмюровские монослои на основе жестких секторообразных дендронов симметричной бензолсульфоновой кислоты

Молекулы описанных в настоящей главе соединений на основе бензолсульфоновой кислоты амфифильны и способны к самоорганизации на границе раздела вода-воздух. Поэтому мы провели также исследование их самоорганизации в слоях Ленгмюра-Блоджетт. Предварительные исследования показали, что наиболее перспективными для образования стабильного монослоя являются соединения **XVIII** (345BSA12-Cs), **XXIII** (345BSA16-Cs) и **XXIV** (345BSA18-Cs). Предположительно, монодендрон диссоциирует на границе раздела, катионы участвуют в формировании слоя Штерна в приповерхностном слое водной субфазы. В таблице 7 представлены результаты молекулярного моделирования исследованных нами соединений, показаны основные геометрические параметры: длина l_{theor} , площадь A_{theor} плоско лежащего дендрона, площадь поперечного сечения трех алкильных цепей s_{theor} . Ленгмюровские монослои были сформированы после растекания растворов монодендронов и испарения растворителя. Изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала соединения **XVIII** приведены на рис. 62, микрофотографии под углом Брюстера – на рис. 63.

Двухступенчатая форма изотермы поверхностного давления при сжатии монослоя **XVIII** аналогична описанной в работах [288,289]. Поверхностное давление начинает увеличиваться при площади $A_0 = (100 \pm 2) \text{ \AA}^2$ на молекулу, что сопоставимо с размерами плоско лежащего монодендрона **XVIII**. На рис. 63а видна граница водной субфазы (темная область) и монослоя (светлая область), на рис. 63б – однородная поверхностная пленка. На рис. 63в показана морфология пленки **XVIII** в области плато при $\pi_{pt} = (10 \pm 1) \text{ мН м}^{-1}$ на изотерме поверхностного давления (в интервале площадей $A_{pt} = (76 \div 65) \text{ \AA}^2$ на молекулу), видны светлые домены на темном фоне. Предположительно, происходит фазовый переход монослоя **XVIII** из жидко-расширенного (рис. 63б и темный фон на рис. 63в) в жидко-конденсированное состояние (светлые домены на рис. 63в). Перегиб на изотерме поверхностного давления для пленки соединения **XVIII** при площади $A_c = (50 \pm 2) \text{ \AA}^2$ на молекулу соответствует коллапсу монослоя. Поверхностный потенциал при сжатии ленгмюровской пленки монотонно увеличивается до $\Delta U_{\max} = 87 \pm 4 \text{ мВ}$.

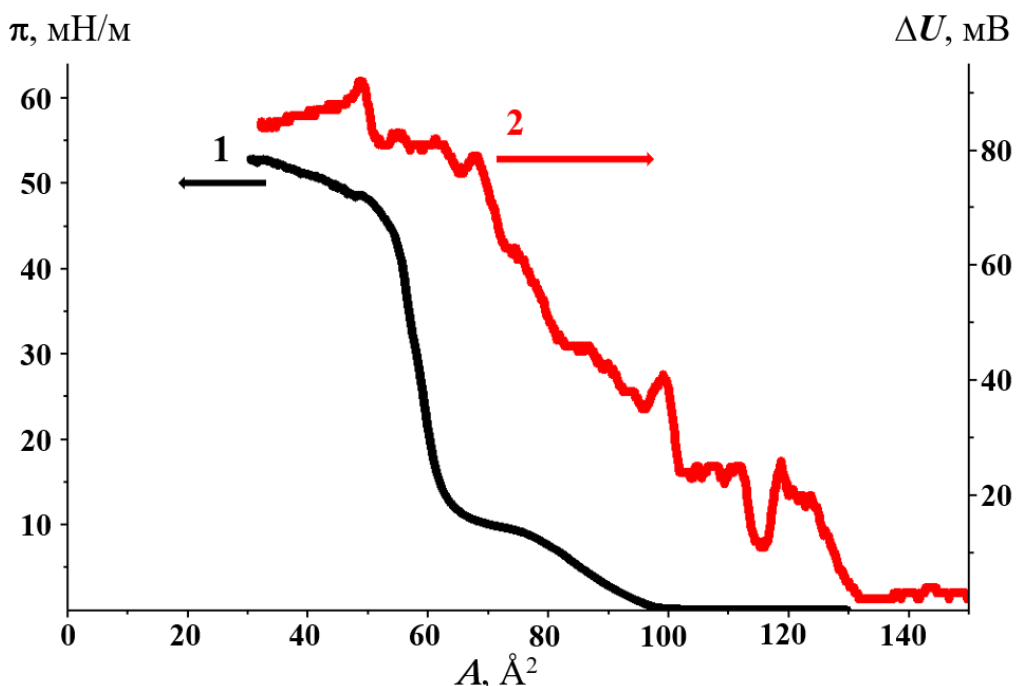


Рисунок 62. Изотермы поверхностного давления (1) и поверхностного потенциала (2) сжатия ленгмюровского монослоя **XVIII** на поверхности воды, $T = 20^\circ\text{C}$.

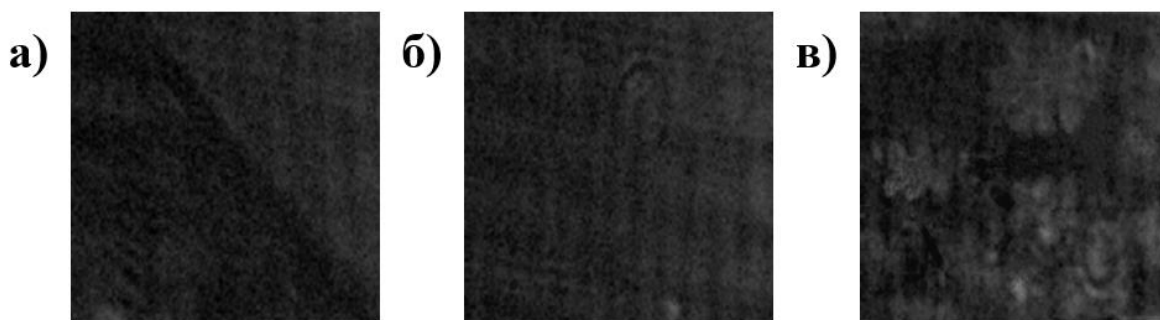


Рисунок 63. Микрофотографии поверхности ленгмюровской пленки соединения XVIII при поверхностных давлениях 0.2 мН м^{-1} (а), 5.0 мН м^{-1} (б), 8.9 мН м^{-1} (в).

Таблица 7. Характерные размеры монодендронов, определенные теоретически и экспериментально для ленгмюровских монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт соединений XVIII, XXIII и XXIV

Соединение	$l_{\text{theor}}, \text{Å}$	$A_{\text{theor}}, \text{Å}^2$	$S_{\text{theor}}, \text{Å}^2$	$A_0, \text{Å}^2$	$A_{\text{pt}}, \text{Å}^2$	$\pi_{\text{pt}}, \text{мН м}^{-1}$	$A_{\text{с}}, \text{Å}^2$	$\pi_{\text{с}}, \text{мН м}^{-1}$	$\Delta U_{\text{max}}, \text{мВ}$	$h_{\text{LB}}, \text{Å}$
XVIII	24 ± 1	105 ± 5	60 ± 2	100 ± 2	76 ± 2	10 ± 1	50 ± 2	48 ± 2	87 ± 4	$47 \pm 1,$ $95 \pm 1,$ 142 ± 1 *
XXIII	27 ± 1	180 ± 5	60 ± 2	130 ± 2	–	–	66 ± 2	26 ± 3	430 ± 1 0	17 ± 1
XXIV	31 ± 1	205 ± 5	60 ± 2	130 ± 2	–	–	66 ± 2	26 ± 3	580 ± 5	18 ± 1

* для би-, тетра- и гексаслоев соответственно

На изотермах поверхностного давления и поверхностного потенциала при сжатии монослоев XXIII и XXIV (рис. 64) можно выделить участки с различной скоростью их изменения. В интервале площадей $A_0 = (130 \div 78) \pm 3 \text{ Å}^2$ на молекулу поверхностное давление монотонно увеличивается до $3 \pm 1 \text{ мН м}^{-1}$ XXIII и XXIV. На изотермах поверхностного потенциала в этой области наблюдается резкий скачок до $200 \div 300 \text{ мВ}$, затем рост с меньшей скоростью до 400 и 560 мВ для XXIII и XXIV соответственно. Поскольку поверхностный потенциал пропорционален ортогональной составляющей дипольного момента молекулы, предположительно, ориентация внутримолекулярных диполей изменяется от расположения в плоскости субфазы до

перпендикулярного к ней. Величина наибольшего дипольного момента прямо пропорциональна изменению длины алкильных заместителей, что согласуется с исследованием насыщенных карбоновых кислот [291]. Предположительно, ленгмюровские монослои **XXIII** и **XXIV** при сжатии находятся в жидко-конденсированном состоянии. Коллапс монослоев **XXIII** и **XXIV** происходит при площади $A_c = (66 \pm 2) \text{ \AA}^2$ на молекулу, соответствующей площади

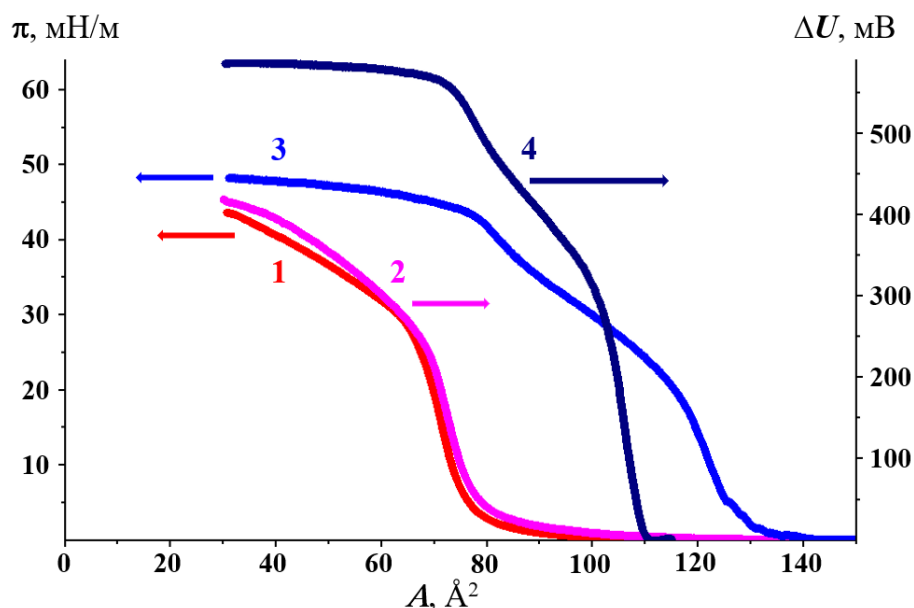


Рисунок 64. Изотермы поверхностного давления (1, 3) и поверхностного потенциала (2, 4) сжатия ленгмюровских монослоев соединения **XXIII** (1, 2) и **XXIV** (3, 4) на поверхности воды, $T = 20^\circ\text{C}$.

поперечного сечения трех алкильных цепей монодендронов, т.е. независимо от изменения длины цепей на два алкильных звена.

При коллапсе монослоев поверхностные давления пленок **XXIII** и **XXIV** ($26 \pm 3 \text{ мН м}^{-1}$) ниже, чем **XVIII** ($48 \pm 2 \text{ мН м}^{-1}$), а площади выше. Отметим, что для гомологических рядов фосфатидилхолинов и фосфатидиламинов характерна обратная закономерность. Фазовые состояния ленгмюровских монослоев, предположительно, определяются как длиной углеводородных заместителей, так и природой гидрофильных групп. При увеличении длины алкильных заместителей преобладает гидрофобное взаимодействие, приводящее к формированию конденсированного ленгмюровского монослоя. Таким образом, монодендрон **XVIII** с 12 метиленовыми единицами в алкильных цепях формирует жидко-расширенный ленгмюровский монослой,

при сжатии которого происходит фазовый переход в жидко-конденсированное состояние, а монодендроны **XXIII** и **XXIV** с 16 и 18 единицами соответственно – жидко-конденсированные монослои при комнатной температуре.

Жидко-конденсированные ленгмюровские монослои монодендронов **XXIII** и **XXIV** были перенесены на кремниевые и слюдяные подложки методом ЛБ однократно, а в случае соединения **XVIII** – трехкратно. Степень заполнения кремниевой подложки монослоем в случае однократных переносов превышала 90% (рис. 65а). Толщина ЛБ-пленок, оцененная методом сканирующей зондовой микроскопии, была ниже ожидаемой по результатам молекулярного моделирования (l_{theor}) с учетом полностью выпрямленных алифатических окончаний и составила (1.8 ± 0.1) нм. Предположительно, или молекулы в ЛБ-пленке ориентированы под наклоном к подложке, как в [227], или алкильные цепи разупорядочены. Степень заполнения подложки ЛБ-пленкой монодендрона **XVIII**, полученной трехкратным переносом, не превышает 10–15% (рис. 65). На топографии поверхности хорошо различимы участки различной толщины с соотношением 1:2:3 (бислой – 4.7 ± 0.1 , тетраслой – 9.5 ± 0.1 , гексаслой – 14.2 ± 0.1 нм) между собой. В результате сравнения экспериментально оцененной толщины ЛБ-пленки с рассчитанной длиной монодендрона **XVIII** (2.4 ± 0.5) нм можно предположить, что на подложке сосуществуют участки би-, тетра- и гексаслоев.

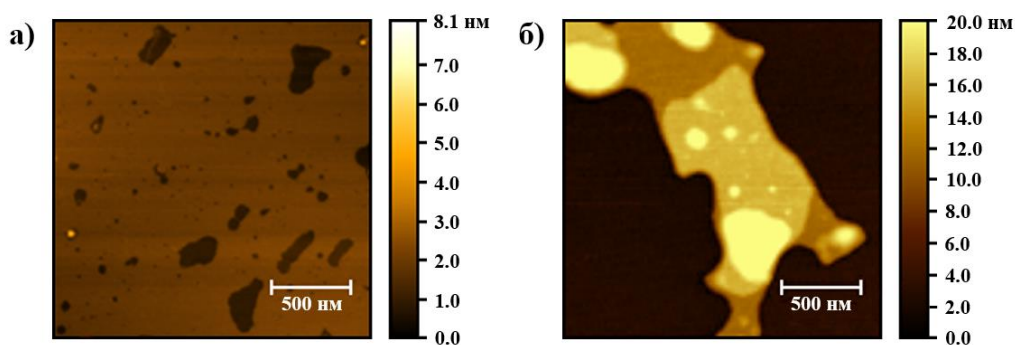


Рисунок 65. Топография поверхности пленки ЛБ (однократный перенос) соединения **XXIV** на слюдяной подложке (а), (трехкратный перенос) и соединения **XVIII** на кремниевой подложке (б), полученные сканирующей зондовой микроскопией.

Изменение длины алкильных цепей влияет на самоорганизацию секторообразных монодендронов в ленгмюровских монослоях: увеличение длины приводит к увеличению максимального значения поверхностного потенциала (соответственно, и дипольного момента), а также изменению фазового состояния ленгмюровского монослоя с жидко-расширенного на жидко-конденсированное. Наличие фазового перехода при сжатии монослоя монодендрона **XVIII** подтверждено изменением морфологии ленгмюровской пленки на микрофотографиях под углом Брюстера. Высокая степень заполнения подложки слоем, характерная для однократного переноса монослоев, не сохраняется при трехкратном переносе. Предположительно, происходит переорганизация монодендронов в би-, тетра- и гексаслоевые структуры.

2.7. Самоорганизующиеся системы на основе бензолсульфоновой кислоты с неопределенными алифатическими заместителями, формирующие ионные каналы

Биологические мембраны, служащие барьером между клеткой и окружающей средой, содержат высокоселективные каналы, составленные из специализированных самоорганизующихся протеинов. Через эти каналы клетка осуществляет обмен веществ с межклеточной жидкостью [291]. Создание искусственных функциональных мембран, способных осуществлять селективный, контролируемый транспорт соединений, является одним из наиболее перспективных и многообещающих направлений современного материаловедения, способным принести революционные изменения в лабораторную практику и химическую и фармакологическую промышленность за счет вытеснения энерго- и трудоемких методов очистки изотермическим фильтрованием через мембрану [292,293]. Более того, наличие в распоряжении исследователей высокоселективных мембран может значительно облегчить создание широкого спектра приборов в области медицинского и экологического мониторинга [294,295].

Известный пример искусственных мембран – перфторированные иономерные мембраны (*Nafion*[®]). Они химически инертны, обладают хорошими механическими свойствами, проницаемы для катионов и непроницаемы для анионов. Более того, мембраны *Nafion* обладают высокой селективностью при разделении катионов: чем большей гидрофобностью обладает катион, тем ниже его подвижность через мембрану [296]. Перфторированные иономерные системы обладают, однако, и рядом важных недостатков, например, невозможностью произвольно увеличивать содержание кластеров, поскольку иономеры становятся растворимыми при увеличении доли сульфонатов в растворе. Жидкокристаллические термотропные соединения, обладающие секторообразными молекулами, представляют собой серьезную альтернативу перфторированным иономерам, в том числе за счет возможности сравнительно легко ориентировать образцы, создавая высокоупорядоченные системы каналов.

Рассмотрим фазовое поведение дендронов на основе бензолсульфоновой кислоты, способных к формированию протяженных супрамолекулярных колончатых структур за счет ионных взаимодействий [297], и одновременно к сшиванию боковых алифатических окончаний, что должно привести, соответственно, к стабилизации функциональных супрамолекулярных агрегатов.

Объектом исследования в настоящем параграфе являлся 2,3,4-три(11'-метакрилоилундецил-1'-окси) бензолсульфонат натрия (**XXIX**), характеризующийся наличием неопределенных групп в алифатических окончаниях молекул. Исходные образцы представляли собой белый порошок, который при нагревании постепенно становился прозрачным. Для изучения процесса сшивания алифатических окончаний в образец добавляли 0.2 вес. % 2,6-дитретбутил-4-метилфенола – ингибитора реакции сшивки по метакрилоильным связям. Помимо изотропных образцов исследовали одноосно ориентированные волокна, полученные при температурах, соответствующих области существования неупорядоченной колончатой фазы.

Их степень ориентации оценивали методом поляризационной оптической микроскопии. Для проведения фотополимеризации пленки, помещенные в зазоре (100 мкм) между двумя параллельными стеклами, облучали 8-ваттной ультрафиолетовой лампой ($\lambda = 366$ нм) в течение 12 часов при комнатной температуре.

Анализ рентгеновского рассеяния в больших и малых углах показал (рис. 66), что при комнатной температуре в образцах **XXIX** наблюдается упорядоченная колончатая гексагональная фаза с диаметром цилиндров $D = (3.80 \pm 0.01)$ нм, характеризующаяся тремя малоугловыми рефлексами 10, 11 и 20 (соотношение квадратов межплоскостных расстояний $d_1^2 : d_2^2 : d_3^2 = 1 : 3 : 4$), и большеугловым рефлексом ($d = 0.66$ нм), указывающим на наличие порядка в супрамолекулярных цилиндрах. Размер областей когерентного рассеяния, оцененный из интегральной полуширины рефлексов 10 и 20, составил 64.4 нм, а параметр паракристаллических нарушений – 2.5 %.

Нагревание материала сопровождается сдвигом малоугловых рефлексов в большие углы (рис. 67), соответствующим уменьшению параметра двумерной гексагональной решетки. Диаметр колонны уменьшается, вероятно, за счет увеличения подвижности алифатических окончаний и накопления в них гош-конформеров, и при 53°C составляет 3.65 ± 0.01 нм. Этой температуре соответствует мезоморфный переход с теплотой $\Delta H = 1.2$ кДж/моль (рис. 66 б). Исчезновение большеуглового рефлекса и данные поляризационной оптической микроскопии [297] позволяют однозначно утверждать, что наблюдаемый переход связан с потерей порядка внутри колонн и образованием неупорядоченной колончатой гексагональной фазы. Об этом свидетельствует также резкое изменение относительной интенсивности рефлексов за счет перераспределения электронной плотности в цилиндрах колончатой фазы. Кроме того, в области перехода наблюдается характерный скачок размера областей когерентного рассеяния до 86.4 нм и параметра паракристаллических нарушений $g = 4.25$ % [213]. Изменения

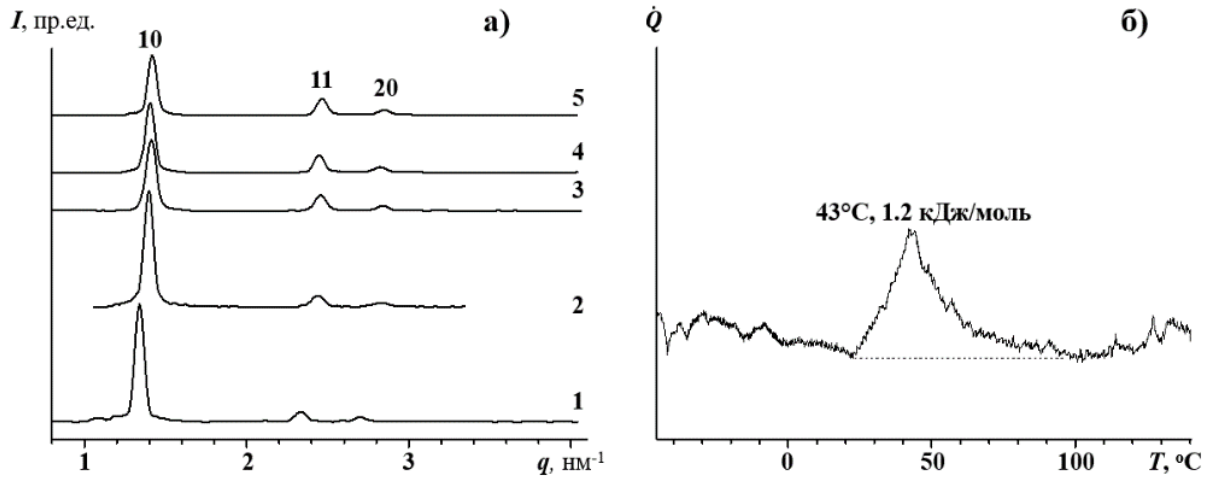


Рисунок 66. (а) – Дифрактограммы образцов **XXIX**: свежеприготовленный образец при комнатной температуре (1); нагретый до 53°C (2), 100°C (3), 150°C (4), охлажденный от 150°C до комнатной температуры (5). (б) – термограмма нагрева материала со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

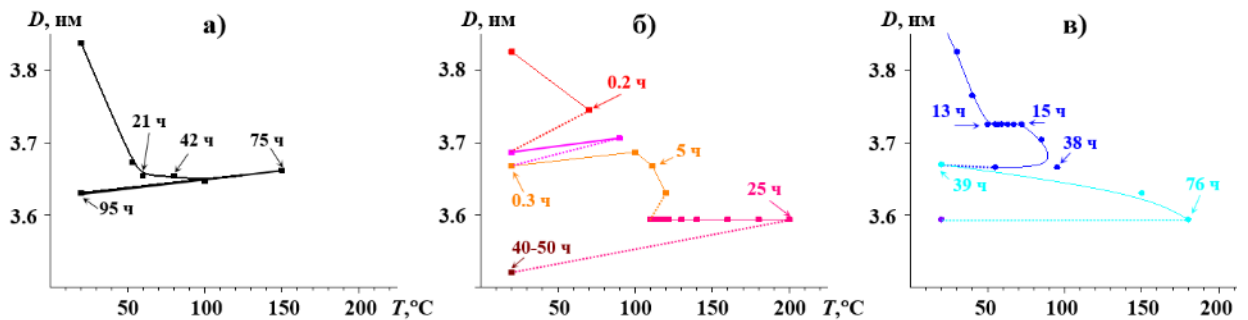


Рисунок 67. Температурные зависимости диаметра цилиндров двумерной гексагональной колончатой фазы в различных образцах соединения **XXIX**: а) с добавлением ингибитора химического сшивания – 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (0.2 вес. %); б) быстрое нагревание, небольшие экспозиции; в) медленное нагревание.

структуры цилиндров колончатой фазы являются необратимыми: охлаждение образцов и их повторный нагрев не сопровождаются появлением пика мезофазного перехода. Рассчитанный коэффициент термического расширения оказался равным $\beta = -(1.2 \div 1.3) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному изменению диаметра колонн. Сравнение рис.67 а, б и в, на которых приведены зависимости диаметра колонн от температуры для трех исследованных образцов, позволяет выделить еще одну особенность их температурного поведения, требующую дополнительного изучения: ход зависимости $D(T)$ существенно отличается в различных образцах. Диаметр колонн зависит не только от температуры, но и от времени эксперимента. Отметим также, что в отличие от исходного образца, легко растворяющегося в циклогексане, после

серии рентгеновских экспериментов (~100 ч экспозиции) материал становится нерастворимым.

Наряду с необратимостью перехода в колончатую фазу, эти факты позволяют предположить, что в соединении **XXIX** протекает реакция химического сшивания по метакрилоильным функциональным группам боковых заместителей, вызываемая либо нагреванием, либо рентгеновским излучением. Потеря растворимости образцов свидетельствует о том, что сшивание протекает, в том числе и между метакрилоильными заместителями в хвостовых окончаниях дендронов, принадлежащих к различным колоннам; и сопровождается образованием непрерывной алкильной матрицы, содержащей колонны из бензолсульфонатных групп с постоянным диаметром. Отметим, что за счет образования густой сетки молекулярных сшивок образцы перестают не только растворяться, но и набухать в растворителе, поэтому оценка молекулярных характеристик образующегося полимерного материала не представляется возможной. При охлаждении образцов до комнатной температуры параметр двумерной гексагональной упаковки в них лишь незначительно понижается, заметно отличаясь от своего первоначального значения, что служит дополнительным подтверждением образования сплошной матрицы из алкильных окончаний.

Для анализа механизма структурного перехода в образцах **XXIX** изучали изменение карт распределения электронной плотности, полученных из соотношения интенсивности рентгеновских рефлексов. Как было отмечено в экспериментальной части, для трех рефлексов возможно восемь перестановок знаков фаз, однако все перестановки можно разделить на пары, связанные между собой операцией инверсии. Карты РЭП для них совпадают с точностью до знака разности электронных плотностей.

Учитывая, что фокальные бензолсульфонатные группы обладают повышенной электронной плотностью и расположены в центре цилиндров колончатой фазы, можно оставить лишь четыре фазовые комбинации. Как было отмечено выше, критерием выбора знаков фаз является минимизация

значения четвертого момента электронной плотности. Результаты расчета соответствующих значений для исследуемого образца приведены в таблице 8.

На рис. 68 представлены карты РЭП для четырех возможных комбинаций фазовых множителей рефлексов 10, 11 и 20. Их анализ позволяет утверждать, что комбинация (+,-,+) неверна, поскольку наиболее удаленные от центров цилиндров области обладают более высокой электронной плотностью, чем границы цилиндров, а для комбинации (+,+,+) слишком велико значение четвертого момента РЭП. В результате, возможны лишь две фазовые комбинации для рефлексов 10, 11 и 20: (-,+,+) и (+,+,-). Соотнесение радиальных распределений электронной плотности для них, а также их сопоставление с формой и размерами молекулы **XXIX** показаны на рис. 69. Согласно результатам молекулярного моделирования, наклон молекул длиной 2.7 нм относительно оси цилиндра, составляющий около 45°, позволяет объяснить значение диаметра супрамолекулярных цилиндров колонн – 3.6 нм. Линейная плотность цилиндров (количество мезогенных групп, приходящихся на единицу длины вдоль оси цилиндров), рассчитанная из экспериментальной плотности образцов и диаметра колонн, оказалась равной 8.8 нм⁻¹, что находится в приемлемом для подобного класса веществ диапазоне от 6.3 до 13 нм⁻¹ [292,298].

Таблица 8. Возможные комбинации знака фаз и нормированные значения четвертого момента РЭП для малоуглового рентгеновского рассеяния соединения **XXXIX**

№ п/п	Фазовая комбинация	Четвертый момент ЭП	и
1	-, +, +	1.86	
2	+, +, -	2.00	
3	+, -, +	3.78	
4	+, +, +	6.05	

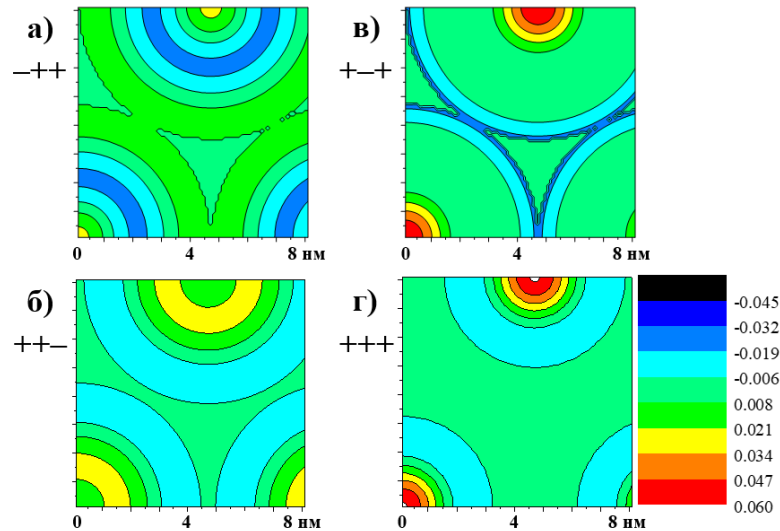


Рисунок 68. Двумерные карты распределения электронной плотности для гексагональной колончатой фазы в соединении **XXIX**, полученные из кривых рентгеновского рассеяния свежеприготовленными образцами с использованием различных комбинаций знака фаз: а) $(-,+,+)$; б) $(+,+,-)$; в) $(+,-,+)$; г) $(+,+,+)$.

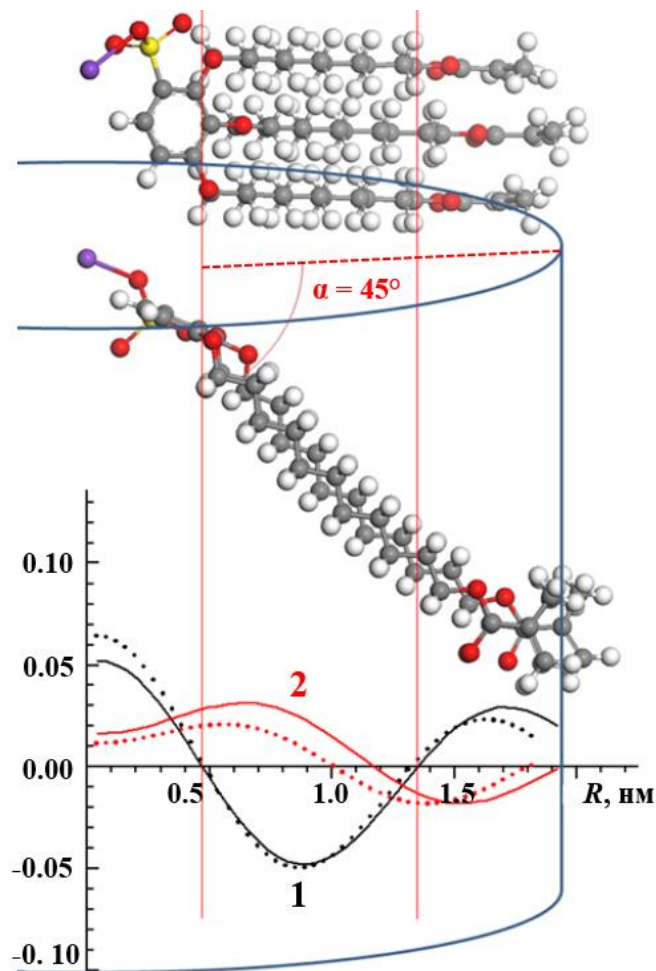


Рисунок 69. Радиальное распределение электронной плотности, рассчитанное из карт РЭП соединения **XXIX** для фазовых комбинаций $(-,+,+)$ (1), и $(+,+,-)$ (2). Черные линии: РЭП для свежеприготовленных, красные – для охлажденных от 150 С до комнатной температуры образцов.

Поскольку электронная плотность концевых групп, содержащих метакрилоильные окончания, должна быть выше, чем алкильных окончаний в середине цилиндра, можно утверждать, что фазовая комбинация (+,+,-) неверна, и, соответственно, искомая фазовая комбинация в нашей системе есть (-,+,+). Отметим, что при нагревании не происходит существенной реорганизации материала в цилиндрах колончатой фазы. Поэтому можно предположить, что знаки фаз структурных факторов рассеяния также не изменяются. Как видно из рис. 69, сокращение цилиндров колончатой фазы происходит в основном за счет концевых групп, содержащих метакрилоильные группы. При этом понижается и их электронная плотность. Этот эффект можно объяснить более равномерным распределением концевых групп в пространстве и формированием «истинной» однородной матрицы в процессе сшивания. Одновременно заметно повышается электронная плотность в центрах цилиндров колончатой фазы, вероятно за счет сужения ионных каналов.

С целью определения основных факторов, определяющих сшивание метакрилоильных групп в исследованном соединении, был проведен сравнительный анализ диаметра колонны в двух образцах с различной предысторией (рис. 70). Один из них нагревали до 50 С, и затем в течение ~15 мин измеряли его дифрактограмму в области интенсивного рефлекса 10 (рис. 70б). Другой образец облучали в камере Кратки в течение 24 ч, затем нагрели до 50 С и снова охладили до комнатной температуры. Таким образом, при одинаковой температурной предыстории, доза облучения второго образца превосходила дозу облучения первого на 2.4 Гр. Диаметр цилиндров колончатый фазы, рассчитанный из углового положения рефлекса 10, составил: 3.87 нм для исходных образцов, 3.85 нм для необлученного и 3.77 нм для облученного образца. Таким образом, облучение материала играет важную роль в химическом сшивании молекул исследованного соединения.

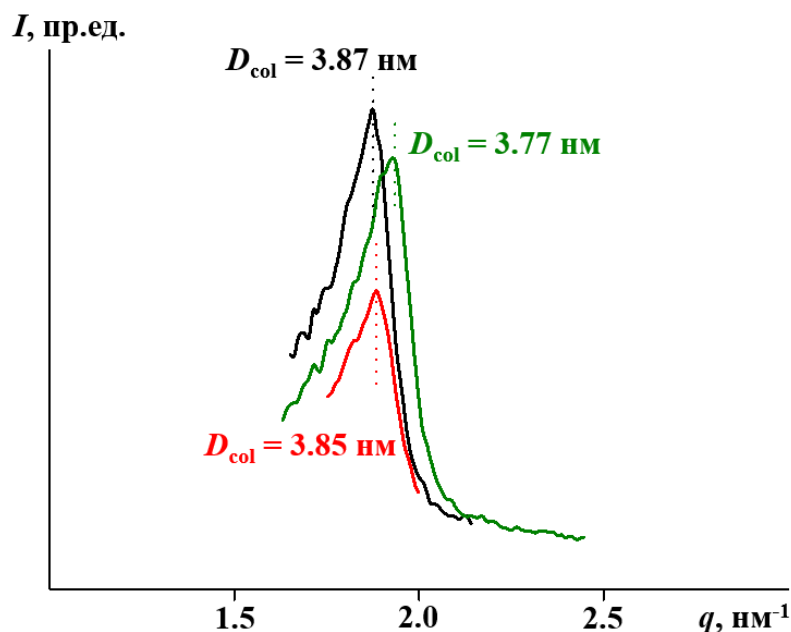


Рисунок 70. Малоугловые дифрактограммы рефлекса 10 колончатой фазы соединения **XXIX** в образцах с различной предысторией: а) исходные; б) при температуре 50 С и малой (15 мин) экспозиции; в) после экспозиции в течение 24 ч при комнатной температуре, последующего нагревания до 50 С и охлаждения до комнатной температуры. Установка – Камера Кратки.

Анализ изменения диаметра колонн при нагревании различных образцов **XXIX** позволяет сделать дополнительные заключения о структуре колончатой фазы и о процессах сшивания и перехода в неупорядоченную колончатую фазу (рис. 67). При добавлении ингибитора сшивания (рис. 67а) наблюдали значительное уменьшение диаметра колонны с 3.84 нм до 3.65 нм при нагревании до 53°C. Дальнейшее повышение температуры вплоть до 150°C не приводит к изменению положения малоугловых рефлексов, что позволяет сделать вывод о завершении сшивания, как в самих колоннах, так и между ними. Этот факт можно объяснить резким ускорением процесса сшивания при переходе в неупорядоченную колончатую фазу за счет повышения подвижности мезогенных групп при потере порядка внутри колонн, соответственного разупорядочения алифатических окончаний и увеличения вероятности их взаимодействия.

На рис. 67б показаны результаты серии экспериментов, в которых проводили несколько быстрых циклов нагревание в области неупорядоченной колончатой фазы - охлаждение с короткими экспозициями в рентгеновских экспериментах. В первые пять часов эксперимента наблюдали значительное уменьшение параметра решетки (3.6 нм при 120°C). В каждом цикле диаметр

колонн не восстанавливался при охлаждении. В дальнейшем диаметр колонн оставался практически неизменным вплоть до 210°C. Образец на рис. 67в нагревали медленно, и, хотя доза его облучения была сравнительно велика, диаметр колонн снижался лишь до 3.72 нм при 60°C. Резкое падение диаметра наблюдали лишь после перехода в неупорядоченную колончатую фазу.

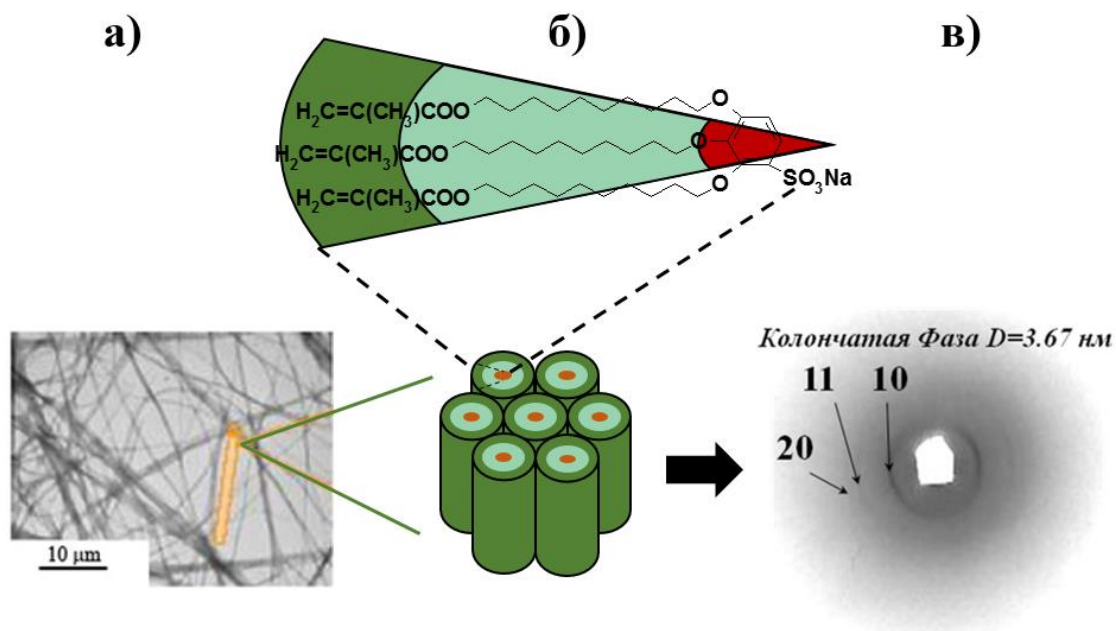


Рисунок 71. а) оптическая микрофотография фибрилл геля, полученного из двухпроцентного раствора соединения **XXIX** в стироле; б) схема упаковки молекул соединения в колончатые супрамолекулярные структуры; цветом выделены фокальная группа и функциональные группы в алифатических окончаниях; в) малоугловая фоторентгенограмма одноосно ориентированного волокна.

На рис. 71а представлена микрофотография ксерогеля, полученного из двухпроцентного раствора **XXIX** в стироле. Видно, что супрамолекулярные колонны образуют тонкие волокна диаметром ~ 0.1 мкм, состоящие из нескольких супрамолекулярных колонн. Таким образом, исследованный материал способен к формированию высокоориентированных структур не только в наномасштабе, но и на микроуровне. Отмеченные выше особенности структуры являются важными с точки зрения возможного практического применения синтезированного соединения.

Нами была предпринята попытка создания макроскопически ориентированного образца. Одноосное ориентирование материала проводили при температуре выше 200°C, соответствующей области существования неупорядоченной колончатой фазы. На рис. 71в показана малоугловая

фоторентгенограмма такого волокна. Хорошо видны три рефлекса колончатой фазы с диаметром цилиндров $D = 3.67$ нм. Рассчитанная азимутальная ширина рефлекса 10 составляет $\sim 30^\circ$, что соответствует сравнительно высокой степени ориентации волокна. Таким образом, новые синтезированные соединения на основе соли бензолсульфоновой кислоты можно использовать для создания прочных ориентированных, химически сшитых материалов, характеризующихся наличием функциональных ионных каналов.

2.8. Структура супрамолекулярных агрегатов и фазовое поведение жестких секторообразных дендронов на основе бензолсульфоновой кислоты с массивными ароматическими заместителями

На основании описанных нами выше данных можно сделать вывод, что взаимодействие ионных пар в центре супрамолекулярных агрегатов определяет их структуру, в то время как фазовое поведение соединения обусловлено формой дендронов. Поэтому представляет особый интерес исследование соединений на основе бензолсульфоновой кислоты с объемными фокальными группами, способными к специфическим взаимодействиям, сравнимым по энергии с ионными силами (π -стекинг). В настоящей параграфе проведем сравнительный анализ супрамолекулярных агрегатов, образованных *2,3,4-три*(додецилокси) бензолсульфонатом пиридиния **XIV**, а также соединениями на основе симметричной *3,4,5-три*(додецилокси) бензойной кислоты: *3,4,5-три*(додецилокси) бензилбензоатаазобензол-4-сульфонатами натрия (**XXVI**) и пиридиния (**XXVII**). Введение в структуру дендрона фотохромных азобензольных групп может открыть новый способ управления структурой супрамолекулярных ансамблей под действием света [299-301]

Свежие синтезированные образцы представляли собой белые кристаллические порошки. Температуры и тепловые эффекты тепловых эффектов, наблюдаемых методом ДСК (рис. 72), указаны в таблице 9. Видно, что переход соединений **XIV** и **XXVII** в изотропное состояние сопровождается чрезвычайно низким тепловым эффектом, что

Таблица 9. Фазовое поведение исследованных соединений на основе бензолсульфоновой кислоты с массивными фокальными ароматическими группами¹

Соединение	$T_{\text{мезо}}$	$\Delta H_{\text{мезо}}$	$T_{\text{изо}}$	$\Delta H_{\text{изо}}$
XIV	82	101	129	1.5
XXVI	55	34	— ²	—
XXVII	95	68	200	< 0.5

¹ Индексы “мезо” относятся к переходу в высокотемпературную мезофазу, индексы “изо” – к изотропизации образцов

² Переход в изотропное состояние не наблюдается вплоть до 300°C.

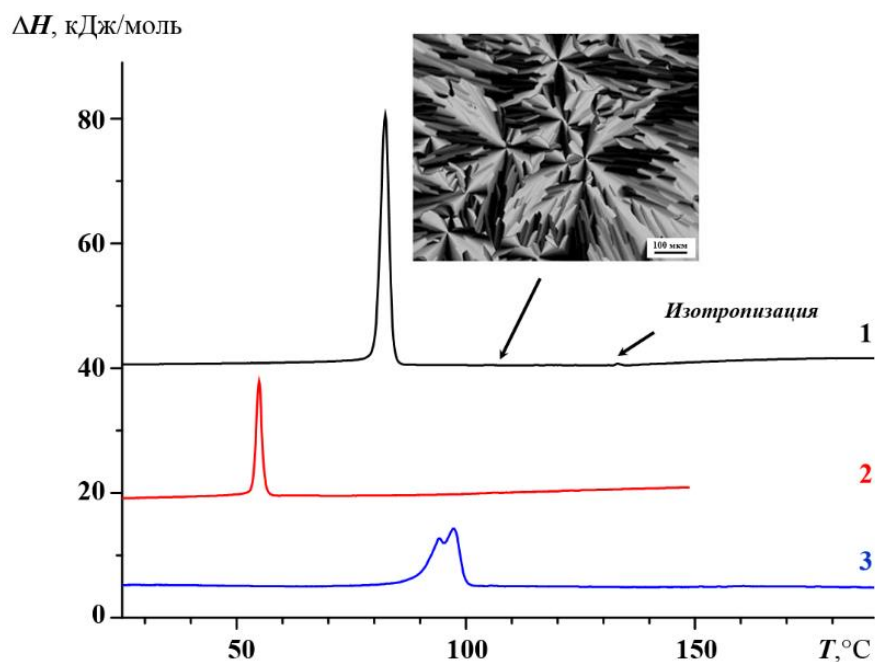


Рисунок 72. Термограммы нагревания соединений **XIV** (1), **XXVI** (2) и **XXVII** (3). Для удобства визуализации кривые (1) и (2) сдвинуты вдоль вертикальной оси. На вставке показана поляризационная оптическая микрофотография соединения **XIV** при температуре 100°C. Стрелкой отмечен пик, соответствующий изотропизации.

свидетельствует о невысокой степени порядка высокотемпературной мезофазы (см. ниже).

Для соединения **XXVI** изотропизация не наблюдается вплоть до температуры $T = 300^\circ\text{C}$, при которой начинается его деструкция. На рис. 73 показаны кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для соединения **XIV** при различных температурах. При комнатной температуре наблюдаются как минимум шесть порядков рефлекса, соответствующего смектической упаковке. Измеренная толщина слоя составляет $d_L = 42.7 \text{ \AA}$, а длина молекулы при условии полностью вытянутых алифатических окончаний – 22.5 \AA , что

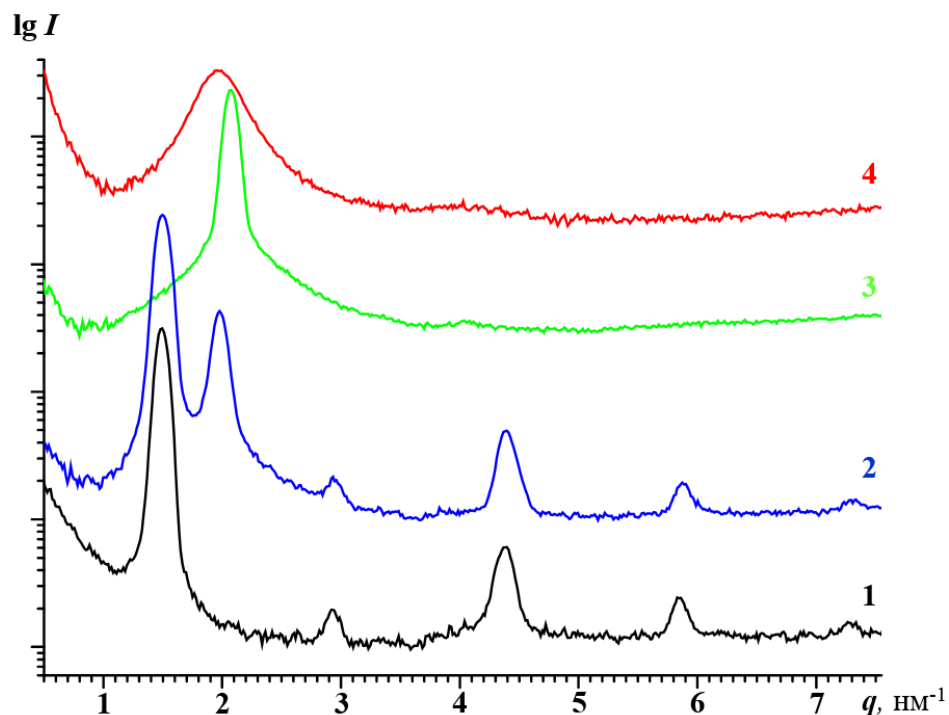


Рисунок 73. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов соединения XIV при комнатной температуре (1), 80°C (2), 110°C (3), 130°C (4). Установка BNS.

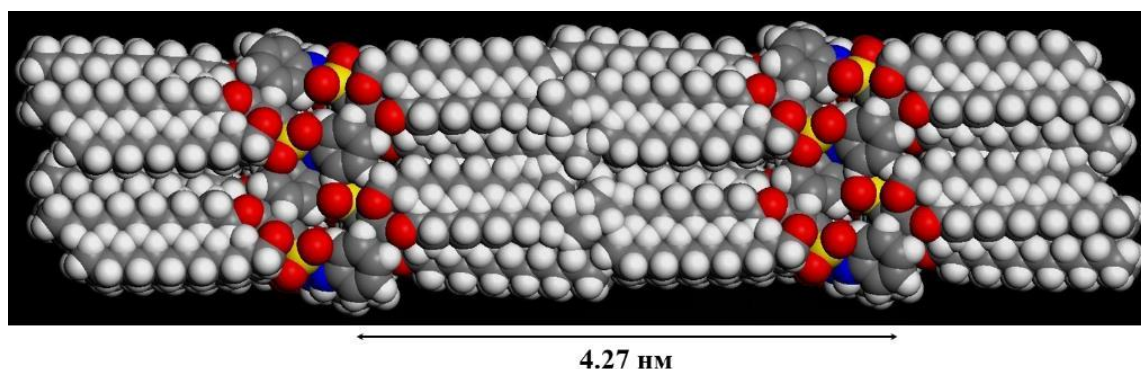


Рисунок 74. Молекулярное моделирование смектического бислоя, образованного молекулами соединения XIV. Размеры атомов оценены из потенциала Ван-дер-Ваальса.

свидетельствует о бислоевой структуре смектической мезофазы. Как видно из рис. 74, упорядочение мезогенных группировок в смектическом слое происходит во многом благодаря π - π – стекингу пиридиновых групп. При нагревании до 80°C эта структура совершенствуется – малоугловые рефлексy сужаются и сдвигаются в область больших углов ($d_L = 42.4 \text{ \AA}$). Кроме того, развиваются также два порядка нового малоуглового рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию $d = 30.6 \text{ \AA}$. Интенсивность рефлексов низкотемпературной смектической мезофазы падает при

дальнейшем нагревании, при 110°C они полностью исчезают. Важно отметить, что характерная пропеллерообразная текстура образцов в скрещенных поляроидах (см. вставку на рис. 72) не изменяется в диапазоне от комнатной температуры до температуры изотропизации. Поэтому можно предположить, что в высокотемпературной мезофазе бислой распадается, остается лишь частичное упорядочение (например, бензолсульфоновых или пиридиновых групп). Изотропизация соединения **XIV** наблюдается при 129°C ($\Delta H = 1.5$ кДж/моль), при 150°C начинается его деструкция с выделением газообразных продуктов. Изменение картины рентгеновского рассеяния 2,3,4-*три*(додецилокси)бензолсульфонатом пиридина полностью обратимо при охлаждении и повторном нагревании.

Изменение формы мезогенной группы приводит к значительному изменению фазового поведения системы. В соединении **XXVI** наблюдали слоевую упаковку мезогенных групп с межслоевым расстоянием 67.6 Å. Наличие большеугольного рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию 10.0 Å, свидетельствует о внутреннем упорядочении в слоях смектической мезофазы. При нагревании выше 50°C наблюдался необратимый переход в неупорядоченную колончатую фазу с диаметром колонны $D = 55.6$ Å, которая характеризуется наличием как минимум пяти рефлексов с характерным отношением соответствующих межслоевых расстояний $d_1^2 : d_2^2 : d_3^2 : d_4^2 : d_5^2 = 1 : 3 : 4 : 7 : 9$. В силу специфической упаковки азобензольных колец, в материале отмечается необычное распределение электронной плотности в колонне, которое выражается в большой относительной интенсивности рефлексов 10 и 21. Поскольку диаметр колонны значительно меньше, чем удвоенная длина молекулы **XXVI** ($37.7 \text{ Å} \times 2 = 75.4 \text{ Å}$), можно предположить, что алифатические окончания дендронов, принадлежащие к соседним колоннам, значительно перекрываются. Существенное повышение электронной плотности на периферии цилиндров колончатой мезофазы также вносит свой вклад в наблюдаемое распределение интенсивности малоугловых рефлексов

рентгеновского рассеяния. Нагревание образцов сопровождается совершенствованием двумерной гексагональной упаковки, а также смещением рефлексов рентгеновского рассеяния в большеугловую часть спектра (соответствующий линейный коэффициент температурного расширения составляет $\beta = -3.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Охлаждение и повторное нагревание не приводят к изменению структуры в образцах соединения **XXVI**. Важно отметить, что значительная энергия взаимодействия ароматических частей мезогенных групп приводит к стабилизации неупорядоченной колончатой мезофазы вплоть до деструкции материала.

Сравнительный анализ структуры супрамолекулярных агрегатов, сформированных молекулами **XXVI** и **XXVII** показало, что значительную роль в фазовом поведении материала играет также взаимодействие ионных пар. В **XXVII** область существования колончатой мезофазы значительно сокращается: распад насцентной упорядоченной бислоевой структуры ($d_L = 59.5 \text{ \AA}$) наблюдается при 95°C . При 120°C на малоугловых картинах рентгеновского рассеяния присутствуют три малоугловых рефлекса гексагональной колончатой мезофазы с диаметром колонн $D = 70.9 \text{ \AA}$. Изотропизацию образцов наблюдали при 200°C . При охлаждении восстановление смектической мезофазы происходит лишь при длительном отжиге на воздухе (не менее 24 часов). Отметим, однако, что ее структура существенно отличается от структуры смектической мезофазы в свежих образцах: межслоевое расстояние после отжига составляет 72.4 \AA . На рис. 75 показаны молекулярные модели двух типов смектических бислоев, образованных соединением **XXVII**. Для насцентной мезофазы можно предположить структуру шеврона, в которой дендроны ориентированы под углом $\sim 40^\circ$ к директору слоя, в то время как в отоженных образцах они расположены в плоскости слоя.

Таким образом проведенный сравнительный анализ структуры и фазового поведения синтезированных соединений на основе симметричной и несимметричной *три*(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты с

массивными ароматическими фокальными группами показал, что специфические взаимодействия таких групп определяют характерную бислоевую структуру смектической мезофазы при комнатной температуре. Повышение температуры в образцах **XXVI** и **XXVII** приводит к переходу в неупорядоченную колончатую мезофазу за счет изменения формы мезогенной группы, обусловленного изменением равновесной радиуса кривизны границы раздела ароматической и алифатической частей монодендрона. Особенности фазового поведения исследованных систем определяются в равной степени как формой мезогенной группы, так и специфическим взаимодействием в фокальной точке монодендрона.

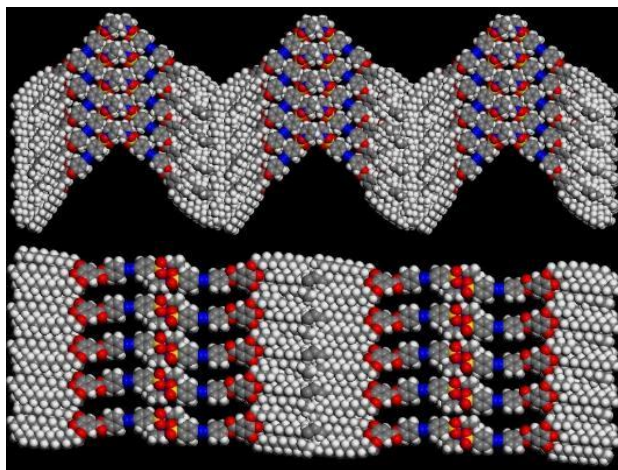


Рисунок 75. Молекулярное моделирование супрамолекулярных агрегатов, образованных молекулами соединения **XXVI** а) – исходная смектическая упаковка; б) – смектическая фаза после охлаждения.

2.9. Заключение главы

Секторообразные производные 2,3,4- и 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты отличаются богатым фазовым многообразием. В зависимости от химического строения (длина алифатических окончаний, функциональная фокальная группа) и температуры наблюдаются неупорядоченная или упорядоченная колончатая фазы, мицеллярные кубические мезофазы типа пластического кристалла различной симметрии, кристаллические модификации гексагональной или кубической симметрии. Построенные фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния системы от температуры и размера фокального иона в 2,3,4- и 3,4,5-три(додецилокси)

бензолсульфонатах щелочных металлов, а также длины алифатических окончаний в *3,4,5-три*(алкилокси) бензолсульфонатах цезия – показывают, однако, что такое фазовое многообразие подчиняется ряду сравнительно простых правил. Полученные фазовые диаграммы позволяют предсказывать фазовое поведение в указанных системах.

Цилиндры упорядоченной колончатой мезофазы в *3,4,5-три*(додецилокси) бензолсульфонате цезия обладают симметрией 12_0 с параметром повторяемости вдоль оси $c = 7.44 \text{ \AA}$. Поскольку двенадцать дендронов нельзя расположить в одной плоскости, перпендикулярной к оси цилиндра, дендроны соединения образуют угол пропеллера $\omega = 26^\circ$ по отношению к оси, перпендикулярной главной оси цилиндра. Указанное вращение обеспечивает лучшие возможности для π -стекинга соседних молекул в слое.

Основные изменения при переходе порядок-беспорядок испытывают центры колончатых супрамолекулярных агрегатов. При комнатной температуре в центрах колонн существуют «каналы» – области сравнительно низкой электронной плотности диаметром 8.66 \AA , окруженные областями высокой электронной плотности, представленные бензолсульфоновыми ароматическими группами. При повышении температуры увеличение тепловых колебаний дендронов приводит к разрушению такого упорядочения и, соответственно, к закрытию центральных каналов, которое определяет по крайней мере 65 % скачка диаметра колонн при переходе порядок-беспорядок в *3,4,5-три*(додецилокси) бензолсульфонате цезия. Представленный механизм перехода порядок-беспорядок в *3,4,5-три*(додецилокси) бензолсульфонате цезия открывает новые перспективы к созданию ион-селективных мембран с переключаемой, терморегулируемой шириной каналов.

Размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.

Существенную роль в стабилизации цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы играют пары воды. При их отсутствии понижение температуры из области неупорядоченной колончатой фазы не приводит к переходу беспорядок-порядок внутри цилиндров.

В образцах 2,3,4-*три*(додецил)бензолсульфоната натрия, способного к самоорганизации и содержащего метакрилоильные группы, наблюдается упорядоченная колончатая фаза ϕ_{oh} , которая при повышении температуры до 53°C за счет увеличения подвижности мезогенных групп и потери порядка в их взаимном расположении переходит в неупорядоченную колончатую ϕ_h фазу. Под действием излучения происходит сшивание молекул бензолсульфоната по метакрилоильным группам и формирование непрерывной полимерной матрицы, что приводит к постоянству диаметра колонн при высоких температурах. Сшивание протекает намного интенсивнее в области существования неупорядоченной колончатой фазы. Указанные эффекты открывают перспективы к использованию этого материала для создания ион-селективных мембран с контролируемой проводимостью.

Сравнительный анализ структуры и фазового поведения синтезированных соединений на основе симметричной и несимметричной *три*(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты с массивными ароматическими фокальными группами показал, что специфические взаимодействия таких групп определяют характерную бислоевую структуру смектической мезофазы при комнатной температуре. Повышение температуры в таких соединениях приводит к переходу в неупорядоченную колончатую мезофазу за счет изменения формы мезогенной группы, обусловленного изменением равновесной радиуса кривизны границы раздела ароматической и алифатической частей монодендрона. Особенности фазового поведения исследованных систем определяются в равной степени как формой мезогенной группы, так и специфическим взаимодействием в фокальной точке монодендрона.

ГЛАВА 3. ДВУХУРОВНЕВАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНЧАТЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕЛИЦЕНА

3.1. Анализ супрамолекулярной структуры, сформированной геликоидальными молекулами [7]-гетерогелицена

В предыдущих двух главах мы показали примеры формирования колончатых супрамолекулярных агрегатов со спиральным порядком, образованных жесткими секторообразными дендронами различной природы. Здесь мы рассмотрим еще более сложный случай – формирование супрамолекулярных агрегатов двух уровней.

Известно, что многие гелицены и гетерогелицены с длинными алифатическими окончаниями формируют цилиндрические супрамолекулярные агрегаты спиральной симметрии [130,214,302]. Особенностью указанного класса соединений является тот факт, что сами молекулы являются спиральными. Для многих кристаллизующихся гелиценов такие молекулы формируют колонны, располагаясь одна над другой. Однако наличие длинных алифатических окончаний в молекулах соединения **XXX** (схема 4) препятствует формированию истинно кристаллического порядка, а для устойчивого существования жидкокристаллической колончатой фазы отношение объема алифатических окончаний к объему ароматического центра колонны слишком велико. Поэтому упорядочение молекул **XXX** принимает гораздо более сложные и интересные формы.

При комнатной температуре и **XXX-rac**, и **XXX-1** представляет собой высокопластические твердые материалы, характеризующиеся наличием упорядоченной двумерной колончатой мезофазы с температурой плавления 215°C (40 кДж/моль) и 242°C (47 кДж/моль) соответственно. Другие фазовые переходы не наблюдались методами ПОМ, ДСК и МУРР. Исследование указанных соединений методом ТГА в нейтральной атмосфере (молекулярный азот) показали, что они устойчивы до 285°C, однако использование

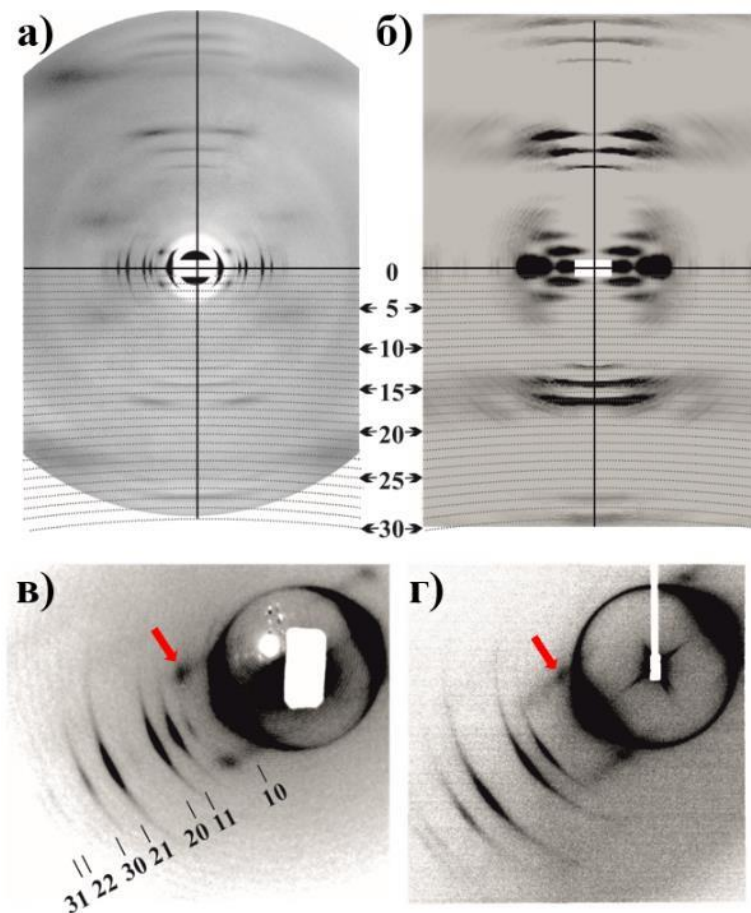


Рисунок 76. Экспериментальная (а) и рассчитанная для представленной ниже модели (б) картины рентгеновского рассеяния в больших углах для соединения **XXX-rac**. (в, г) – малоугловые дифрактограммы соединения **XXX-rac** (в) и **XXX-1** (д). В нижней части рисунков а) и б) показаны положения слоевых линий.

дифференциальной сканирующей калориметрии позволило обнаружить, что при длительном нагревании **XXX-1** медленно рацемизуется. Особенности соединения **XXX-1** являются эффект круговой поляризации флюоресценции [303] и генерация интенсивной второй гармоники [304].

На рис. 76а и 76в показаны картины рентгеновского рассеяния от образцов соединения **XXX-rac** в больших и малых углах соответственно. Большеугловые рентгенограммы **XXX-1** фактически идентичны рис. 76а и не приведены, разница в картинах малоуглового рентгеновского рассеяния отмечена на рис. 76 в и г) стрелками. Представленные данные типичны для рассеяния от двумерной упорядоченной колончатой мезофазы, подробно описанной в предыдущих главах – в малоугловой области рассеяния наблюдается набор узких рефлексов с отношением квадратов

межплоскостных расстояний $1 : 3 : 4 : 7 : 9 : 12 : 13$, характерным для двумерной гексагональной мезофазы ($a_{\text{hex}} = 4.001$ нм), в то же время в областях рентгенограмм, соответствующих значениям модуля волнового вектора $0.3 \div 0.5$ нм наблюдаются лишь широкие диффузные максимумы интенсивности, обусловленные структурой внутри одиночных колончатых супрамолекулярных агрегатов. Они образуют тройной крест, типичный для дифракции от одиночных спиральных структур.

Их центры лежат на нулевой, тринадцатой и двадцать шестой слоевых линиях. Отметим, что у нулевой и двадцать шестой слоевых линий наблюдаются только рефлексы с четным индексом Миллера l (0, 2, 4, 24 (слабые), 26), а у тринадцатой слоевой линии – с нечетным l (11, 13, 15, 17). Все эти факты свидетельствуют, что молекулы **XXX-rac** и **XXX-1** формируют протяженные супрамолекулярные колончатые агрегаты со спиральной симметрией $13_2 [303]$ и периодом вдоль оси колонны $c_0 = 11.12$ нм, один оборот спирали приходится соответственно на 5.56 нм. Если бы, как предполагалось ранее [214,302,306], молекулы **XXX** располагались в колонне одна над другой, на одну “элементарную ячейку” его решетки приходилось бы тринадцать молекул. Элементарный расчет дает тогда для плотности соединения **XXX** величину 0.16 г/см³, в то время как ее экспериментальное значение при 208°C составляет (1.058 ± 0.002) г/см³ – в шесть раз больше. Этот факт свидетельствует о сложном строении колонн гетерогелицена. Более того, восстановление распределения электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рефлексов (рис. 77а), показало, что область высокой электронной плотности, которая в изучаемой системе может быть представлена только ароматическими частями молекул, занимает гораздо больший объем, чем если бы молекулы **XXX** располагались в колонне одна над другой – около трех диаметров одиночной молекулы в плоскости, перпендикулярной оси колонны. Более того, в центре колончатых спиральных супрамолекулярных агрегатов наблюдается область очень низкой электронной плотности радиусом в несколько ангстрем. Ранее на примере

других систем на основе секторообразных дендронов было показано, что подобное резкое падение электронной плотности соответствует наличию сквозного канала в колончатых супрамолекулярных агрегатах [306].

Нами были предпринято моделирование картины рентгеновского рассеяния в больших углах для различных типов упаковки молекул **XXX** внутри колонны. Во избежание решений, соответствующих высокой энергии межмолекулярного взаимодействия, все сконструированные упаковки подвергались искусственному отжигу (*NPT* и *NVT* ансамбли) и минимизации энергии (*Forcite Plus*, *Accelrys*). Как уже было отмечено выше, согласно параметрам кристаллической решетки с одной стороны и значению макроскопической плотности соединения **XXX**, на один полный период приходится 78 молекул гелицена. Можно предположить, что спираль 13_2 , организованная ими, состоит из тринадцати блоков, каждый из которых включает в себя шесть молекул. При этом внутренняя структура (малого) супрамолекулярного агрегата первого уровня отличается от структуры супрамолекулярного агрегата – спирали – организованного ими. Для систематического определения структуры колончатой мезофазы, образованной материалом **XXX**, введем после диагонализации тензора масс его молекулы (без учета алифатических окончаний) внутримолекулярные координаты x , y , z (рис. 776). После этого будем формировать различные супрамолекулярные агрегаты, состоящие из шести молекул **XXX**, варьируя пять независимых параметров: R_0 – расстояние от центра масс молекулы до оси колонны; ρ_0 – угол вращения молекулы относительно радиуса спирали (*fan angle*), ω_0 – угол вращения молекулы относительно внутримолекулярной оси Oy (*tilt angle*), φ_0 и Z_0 – соответственно угловой и вертикальный сдвиг двух соседних молекул между собой. Значение R_0 можно оценить с достаточно высокой точностью из карт РЭП, а Z_0 принять равным $c / 78$. Варьирование трех остальных параметров проводили, учитывая принцип плотнейшей

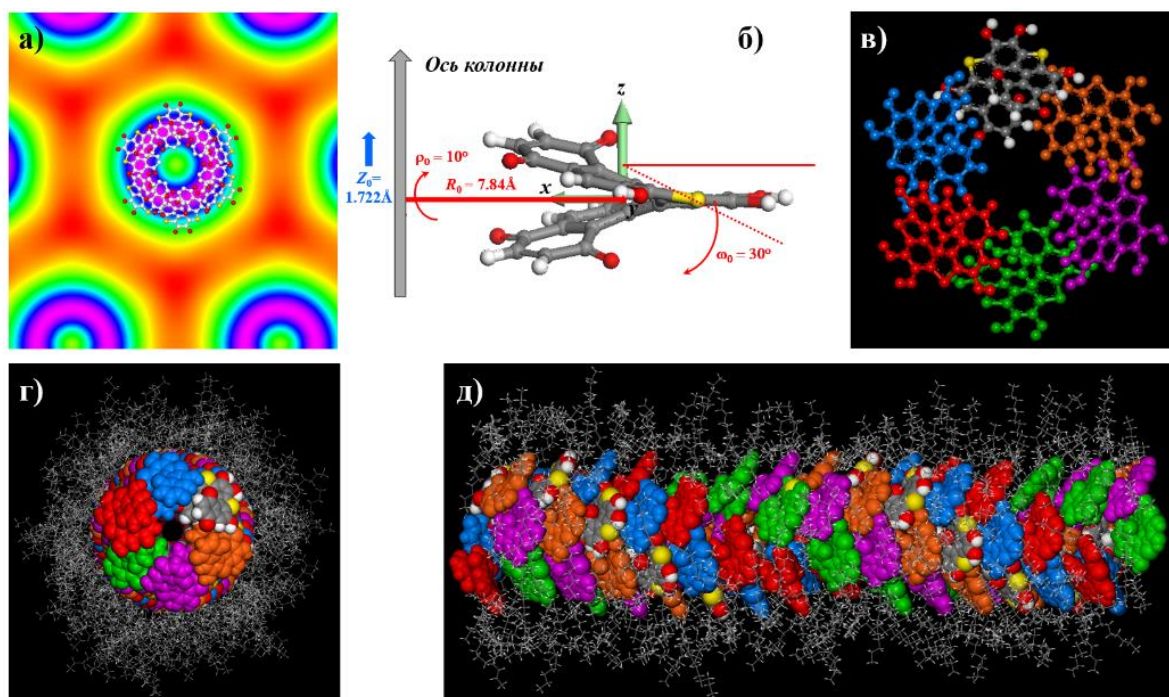


Рисунок 77. Распределение электронной плотности в упорядоченной колончатой фазе, сформированной соединением **XXX** (а) – на область высокой электронной плотности наложена рассчитанная модель супрамолекулярного агрегата, состоящего из шести молекул. (б) – структурные параметры, использованные при моделировании – R_0 – расстояние от центра масс молекулы до оси колонны; ρ_0 – угол вращения молекулы относительно радиуса спирали (*fan angle*), ω_0 – угол вращения молекулы относительно внутримолекулярной оси Oy (*tilt angle*), Z_0 – вертикальный сдвиг двух соседних молекул между собой. Результат такого моделирования показан на рисунке (в). (г) и (д) – общий вид (сверху и сбоку соответственно) спиральных цилиндров, образованных соединением **XXX**.

упаковки и, одновременно, энергетического минимума взаимодействия соседних молекул.

Поскольку предполагается, что длинные алифатические окончания разупорядочены и, соответственно, не вносят значительного вклада в дифракционную картину рассеяния, в дальнейших расчетах их заменяли метильными группами. После этого из полученных супрамолекулярных агрегатов формировали спирали 13_2 и рассчитывали картины рентгеновской дифракции с использованием программных комплексов *FibreHelix* [307] и *Cerius-2* [225]. Значения структурных параметров, для которых была получена наилучшая сходимость экспериментальных (рис. 76а) и рассчитанных (рис. 76б) картин рентгеновской дифракции, приведены на рис. 77б, а вид такого агрегата показан на рис. 77в. Для лучшей визуализации каждая молекула в нем выделена своим цветом. Видно, что шесть молекул **XXX** образуют почти полный (304.5°) виток правой спирали (и $\varphi_0 = 60.9^\circ$ и

$Z_0 = 1.722 \text{ \AA}$ одновременно положительны). Общий вид супрамолекулярных колончатых агрегатов, сформированных молекулами **XXX**, приведен на рис. 77г (вид вдоль оси колонны) и рис. 77д (вид сбоку). Они представляют собой шестицепочечные спирали: каждая спиральная кривая, соединяющая молекулы **XXX** одного цвета на рис. 77д – отдельная спираль симметрии 13_2 . Сравнительно большая ширина рефлексов на слоевых линиях рассчитанных дифрактограмм при $l > 2$ (рис. 77б) связана с влиянием двумерной гексагональной решетки (рис. 77а).

Важно отметить, что упаковку более широких ароматических фрагментов молекул гетерогелицена в центрах колонн обеспечивает сравнительно большой их наклон ρ_0 и ω_0 . Сравнительно сильное диффузное рассеяние между двадцать первой и двадцать четвертой слоевыми линиями экспериментальных дифрактограмм, не воспроизводимое на рассчитанных дифрактограммах, может быть обусловлено разупорядоченными алифатическими окончаниями, обладающими небольшим наклоном относительно радиальной плоскости колонны.

Рефлексы на ненулевых слоевых линиях представляют собой штрихи, что является свидетельством отсутствия значительной корреляции порядка между различными колоннами. В то же время экваториальные рефлексы чрезвычайно узки в радиальном направлении и хорошо разрешимы за счет наличия дальнего порядка в расположении колончатых супрамолекулярных агрегатов в двумерной гексагональной решетке. Особый интерес представляет сравнительно узкий рефлекс на второй слоевой линии, отмеченный белыми стрелками на рис. 76в и рис. 76г, поскольку рентгенограммы материалов **XXX-1** и **XXX-рац** отличаются только его формой. В первом случае этот рефлекс можно проиндексировать как (102), однако на рентгенограммах рацемата он сдвинут дальше от меридиана вдоль слоевой линии и не является совместимым с двумерной гексагональной решеткой.

Таким образом, даже в рацемической смеси **XXX** существует определенный дальний порядок в корреляции спиральной симметрии вдоль

соседних колончатых супрамолекулярных агрегатов. Однако обнаруженная корреляция не очень сильна, поскольку других неэкваториальных рефлексов, связанных с двумерной гексагональной решеткой, не обнаружено. Можно предположить, что подобная корреляция устанавливается, скорее, между огибающими супрамолекулярных агрегатов, а не между определенными молекулами в них. Отметим, что в идеальной трехмерной решетке, состоящей из спиральных колонн с одинаковым направлением закрутки, существует определенный порядок в продольном и угловом положении таких колонн друг относительно друга. Однако в рацемической смеси правовращающие молекулы **XXX** формируют правовращающие спиральные колонны, а левовращающие молекулы формируют левовращающие колонны. В общем случае, при соотношении числа спиральных агрегатов с разным направлением вращения 1:1 симметрия кристаллической решетки снижается до триклинной, однако в отдельных случаях возможно образование моноклинной или орторомбической решетки, как в альфа-форме изотактического полипропилена [308,309].

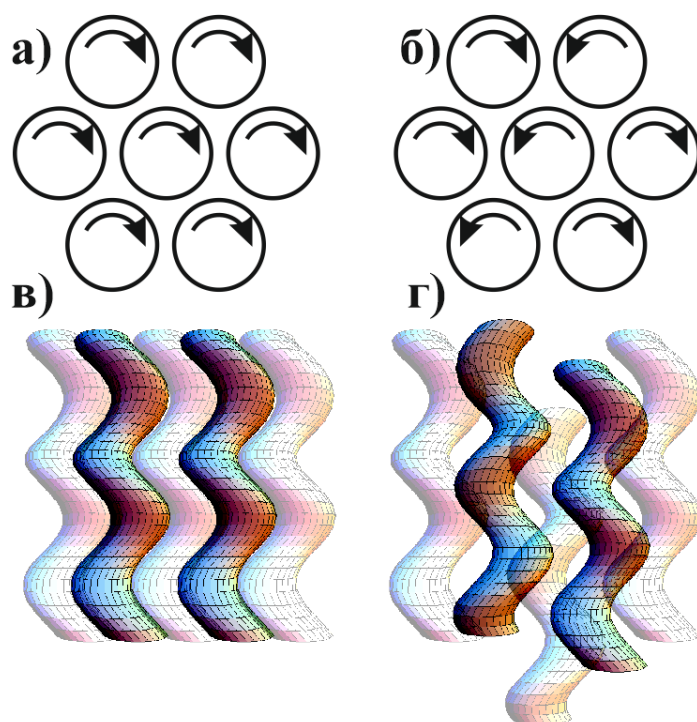


Рисунок 78. Схема упаковки спиральных колонн в энантиомере (а, в) и рацемической смеси (б, г) молекул **XXX** – вид сверху (а, б) и сбоку (в, г). Для лучшей визуализации искривление колонн значительно увеличено по сравнению с реальным. Направление стрелок на рис. а и б показывают направление вращения спирали.

Определить симметрию решетки из одного рефлекса **XXX-рац** не представляется возможным, однако можно сделать несколько интересных выводов: плоскость X^*Y^* обратного пространства перпендикулярна к оси волокон, в то время как ось Z^* наклонена по отношению к ней. Таким образом, спиральные супрамолекулярные агрегаты в образцах **XXX-рац** сдвинуты друг относительно друга в продольном направлении (рис. 78). Можно сделать вывод, что уже при самоорганизации первичных супрамолекулярных агрегатов происходит спонтанное разделение отрицательных и положительных изомеров **XXX**, формирующих колонны с правой и левой спиральной закруткой, что приводит в свою очередь к формированию мезоскопической рацемической смеси.

В последних двух главах было показано, как самоорганизация секторообразных молекул может приводить к формированию упорядоченных колончатых структур, интересных с точки зрения их применения в качестве ион-селективных мембран с регулируемой шириной каналов. В дальнейшем нами будут исследованы супрамолекулярные агрегаты с еще меньшей степенью порядка – смектические слои на основе соединений различной химической структуры, перспективные с точки зрения их применения в органической фотоэлектронике и фотовольтаике.

3.2. Заключение главы и выводы

Геликоидальные молекулы на основе [7]-гетерогелицена способны к двухуровневой самоорганизации – шесть отдельных молекул формируют спиральные агрегаты первого уровня, которые в свою очередь образуют супрамолекулярные колонны симметрии 13_2 . Спиральные симметрии агрегатов разного уровня значительно различаются. Супрамолекулярные колонны характеризуются наличием сравнительно широкого аксиального канала размером $7 \div 8 \text{ \AA}$. При самосборке супрамолекулярных агрегатов наблюдается отбор оптических изомеров – каждая индивидуальная колонна формируется молекулами одной и той же хиральности.

В предыдущих трех частях одним из основных объектов исследования были двумерные колончатые мезофазы, формирование которых обусловлено сегрегацией жестких секторообразных частей дендронов и их алифатических окончаний. В следующей главе будет рассмотрено формирование неупорядоченной колончатой мезофазы гребнеобразными полимерами с чрезвычайно гибкой основной цепью – полидиалкоксифосфазенами с различной длиной боковых заместителей. Чрезвычайно интересной особенностью такой мезофазы является ее инверсное плавление – изотропизация при охлаждении.

ГЛАВА 4. ПЛАВЛЕНИЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ В ПОЛИДИАЛКОКСИФОСФАЗЕНАХ

4.1. Общие данные об инверсном плавлении

С начала 1980-х годов значительное внимание исследователей в различных областях современного материаловедения посвящено явлению *инверсного плавления* и *инверсной кристаллизации* [310-319]. Первое из указанных явлений представляет из себя аморфизацию кристаллической фазы вещества при *охлаждении*, а второе – обратное – кристаллизации расплава при *нагревании* [310]. Оба термина можно объединить понятием *возвратной фазы* (*reentrant phase*), то есть фазы, являющейся результатом трансформации системы из одного состояния в макроскопически сходное (идентичное) состояние в процессе как минимум двух фазовых переходов при монотонном изменении одного термодинамического параметра, например, температуры [320].

Возвратные изотропные фазы характеризуются логически противоречивым фазовым поведением, поскольку более симметричная изотропная фаза формируется в процессе полиморфного перехода при *понижении* температуры. Температура, ниже которой переохлажденная аморфная фаза термодинамически более стабильна, чем кристаллическое состояние, называется температурой инверсного плавления [317]. В своем небольшом, но чрезвычайно насыщенном обзоре физических основ такого удивительного феномена [310], Грир образно назвал кристаллическую фазу, возникающую при температурах, более высоких, чем инверсный расплав, “слишком горячим, чтобы плавиться”. Инверсное плавление имеет место, когда высокотемпературная “упорядоченная” фаза обладает большей энтропией, чем низкотемпературное “неупорядоченное” состояние, то есть если в жидкой фазе некоторые степени подвижности тех или иных структурных единиц заморожены, и размораживаются при переходе в кристаллическую фазу.

Инверсное плавление было обнаружено почти одновременно в ряде полимерных систем и бинарных сплавов ранних переходных металлов (Ti, Nb, Zr, Ta) с поздними переходными металлами пятой или шестой группы. Важно отметить, что в последнем случае необходимо разделять инверсное плавление в пределах одной макроскопической фазы от кататектического равновесия (твердое состояние 1 \leftrightarrow твердое состояние 2 + жидкость), в котором при охлаждении происходит *частичный* переход исходного вещества в более разупорядоченное состояние [321].

Новые методы синтеза аморфных сплавов посредством твердотельных реакций, разработанные в 1980-х годах, сделали возможным детальное исследование инверсного плавления в таких системах. Хотя основной акцент был сделан на термодинамических аспектах перехода, его кинетика также была освещена в целом ряде работ [310,315-318]. Было показано, что для инверсного плавления требуется некоторое дополнительное понижение энтропии жидкости по сравнению с кристаллическим состоянием. Избыток энтропии в жидкости имеет конфигурационную, колебательную и электронную компоненты. Можно предположить, что в металлах электронные и колебательные компоненты будут малыми и, следовательно, следует учитывать только конфигурационный энтропийный вклад в термодинамическую движущую силу [310]. Фактически, обратное плавление происходит в пересыщенных твердых растворах из-за химического ближнего упорядочения в жидкости при переохлаждении, которое стабилизирует его энергетически относительно кристаллических состояний. Поэтому системы, характеризующиеся отрицательной теплотой смешения в жидком состоянии, в принципе могут проявлять эффект инверсного плавления. Кроме того, химическое упорядочение в конкурирующей кристаллической фазе того же состава должно быть тем или иным образом (например, стерически) ограничено. Только в таких случаях переохлажденная жидкость становится термодинамически более стабильной, чем кристаллическая фаза при низких

температурах, что приводит к появлению точки инверсного плавления [315,318].

Инверсное плавление является фазовым переходом первого рода, и его кинетику в принципе можно рассматривать с использованием подхода Авраами, хотя соответствующие данные, насколько нам известно, пока не опубликованы. Поскольку инверсное плавление в метастабильных сплавах – фазовое преобразование, происходящее вдали от равновесного состояния, для его наблюдения необходимо предотвратить зарождение стабильных интерметаллических соединений. При низких температурах образование аморфной или жидкой фазы является кинетически предпочтительным из-за меньшей энергии активации ее образования, поскольку зарождение и рост жидкой или аморфной фазы требует только диффузии более быстрых атомов, тогда как образование равновесных соединений возможно только в том случае, если все компоненты являются мобильными. Инверсное плавление начинается на границах зерен кристаллической фазы и затем распространяется внутрь ее доменов [315-318].

Подобное необычное фазовое поведение наблюдали и в полимерах в лаборатории Санджая Растоги в начале 1990х годов [311,312]. Используя методы рентгеноструктурного анализа, авторы исследовали фазовые переходы при изменении давления и температуры в частично-кристаллическом полимере, поли(4-метил-пентене-1) (Р4МР1). Они наблюдали аморфизацию полимера при увеличении давления, его упорядочение при нагревании и разупорядочение при охлаждении, а также изменение знака коэффициента $dT_{пл}/dP$ с увеличением давления. При интерпретации этих эффектов было отмечено, что они согласуются с петлеобразной фазовой границей в пространстве $T-P$, теоретически предсказанной Тамманом [319] на основании уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T}{\Delta S_{пл}} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H_{пл}} \quad (114)$$

(ΔV , $\Delta S_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ – соответственно изменение объема, энтропии и энтальпии системы при плавлении). Тамман назвал полученное им уравнение границы универсальной фазовой диаграммой для кристаллической и жидкой/аморфной фаз и предположил, что подобная петлеобразная фазовая диаграмма может быть обнаружена для реальных соединений. Снаружи этой петли находится область жидкой фазы, а внутри – кристаллической фазы, которая переходит в неупорядоченное состояние обычным образом (когда между кристаллической и аморфной фазами наблюдается нормальное соотношение плотностей), однако по достижении максимальной температуры, определяющейся выражением $dT_{\text{пл}}/dp = 0$, температура плавления уменьшается с увеличением давления. Фазовая граница тогда проходит через точку максимального давления, где $\Delta V = \Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} = 0$ и $dT_{\text{пл}}/dp = \infty$ и при дальнейшем понижении температуры величина $\Delta H_{\text{пл}}$ становится отрицательной. Существование инверсного плавления предполагает возможность повторного появления двух, разделенных широким температурным интервалом, «жидких» / «аморфных» фаз на фазовой диаграмме $P - T$. В последующих работах, используя калориметрический анализ при высоком давлении, комбинационное рассеяние и *in situ* рентгеноструктурный анализ, Растоги подтвердил ранее новыми данными полученную ранее фазовую диаграмму для Р4МР1, а также измерил тепловые эффекты, определяющие фазовые переходы первого порядка вдоль соответствующих $P - T$ фазовых границ, показав, что их знаки согласуются с необычным характером инверсных переходов [313]. Позднее было обнаружено [314], что кристаллическая α -фаза синдиотактического полистирола, образующаяся в процессе холодной кристаллизации аморфных образцов, также испытывает инверсное плавление, а его $P - T$ фазовая диаграмма аналогична фазовой диаграмме Р4МР1. Следует отметить, что приведенные выше исследования обратимого инверсного плавления вначале рассматривали однокомпонентные системы вблизи условий равновесия. Такая ситуация привела к появлению новых экспериментальных и теоретических публикаций по этой теме [321-329].

Как уже упоминалось выше, при инверсном плавлении бинарных метастабильных металлических сплавов имеет смысл рассматривать только конфигурационный вклад в термодинамическую движущую силу перехода. Напротив, обратимое инверсное плавление / инверсная кристаллизация в Р4МР1 и α -фазе синдиотактического полистирола, как полагают, в основном зависит от колебательной компоненты энтропии, которая определяет избыток общей энтропии кристалла, образовавшегося при нагревании, по сравнению с возвратной изотропной низкотемпературной фазой. Образование таких кристаллов, обладающих более высокой энтропией и, формально говоря, более неупорядоченных, чем жидкая фаза, связано с замораживанием расположения центра масс составляющих системы (целые макромолекулы или повторяющиеся мотивы). Потеря конфигурационной энтропии из-за этого более, чем компенсируется другими микроскопическими степенями свободы, которые связаны с положением центра масс. В частности, существенная разница в колебательной энтропии между жидкостью и кристаллом может возникать, когда присутствует значительная разница в их удельных объемах [321].

В настоящей главе мы рассмотрим необычное фазовое поведение ряда поли(диалкоксифосфазенов) $[-N=P(OC_nH_{2n+1})_2-]_m$ (ПДАФ) с пентокси-, бутокси- и пропоксильными боковыми заместителями. При комнатной температуре эти полимеры формируют мезоморфную фазу, однако при охлаждении до отрицательных температур, а также при нагревании до $\sim 200^\circ\text{C}$ переходят в изотропное состояние [330]. Подобные мезофазы аналогичны наблюдаемым в некоторых линейных силоксановых полимерах, полифосфазенах и полисиланах [331], они принципиально отличаются от хорошо известных жидкокристаллических фаз, образованных полимерами с мезогенными группами в основной или боковых цепях. В общем случае их можно рассматривать, как частный случай частично упорядоченной кристаллической модификации в термодинамическом равновесии (*condiscrystal*) [332] или двумерной псевдогексагональной колончатой фазы [331].

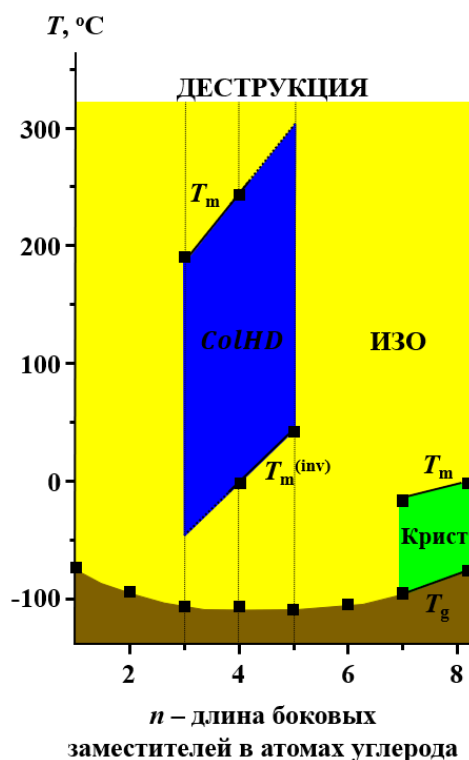


Рисунок 79. Сводная фазовая диаграмма – зависимость фазового поведения ПДАФ от температуры и длины боковых заместителей [330].

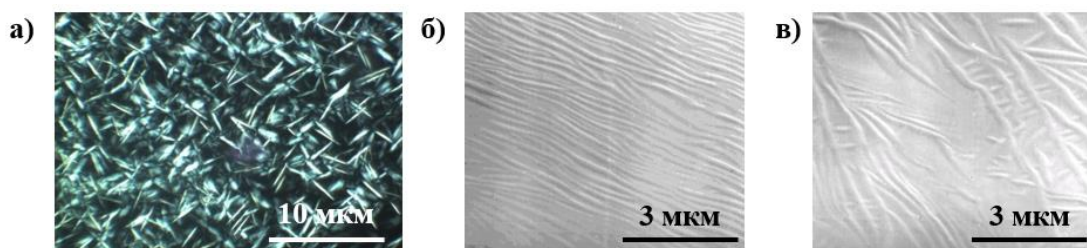


Рисунок 80. Оптические микрофотографии в скрещенных поляридах пленок соединения XXXIII (а), а также сканирующие электронные микрофотографии поверхности мезоморфных пленок соединений XXXI (б) и XXXII (в).

Как правило, такие мезофазы являются промежуточными между кристаллическими фазами и изотропным расплавом. Их существование отражает последовательную потерю порядка из-за нарушения существующей иерархии дискретных межмолекулярных взаимодействий с повышением температуры. В конце концов, при дальнейшем нагревании все межмолекулярные связи разрушаются, и колончатая фаза переходит в изотропное состояние. Формирование колончатых мезофаз наблюдается только в ПДАФ с пропокси-, бутокси- и пентокси-заместителями (рис. 79). Движущая сила их образования весьма невелика, поскольку наличия 0.2 мольных процентов дефектных мономерных единиц (содержащих P=O, P-OH, P-Si-связей) в макромолекулах ПДАФ уже достаточно, чтобы

предотвратить формирование колончатой мезофазы. При охлаждении до низких температур, вместо кристаллизации, мезоморфные ПДАФ подвергаются переходу в аморфное состояние, обладающее каучукоподобными свойствами – колончатые мезофазы ПДАФ представляют собой непрозрачные полутвердые вещества, способные течь под действием напряжения сдвига. На поляризационных оптических микрограммах пленок ПДАФ, отлитых из раствора или кристаллизованных из расплава, присутствуют домены с отрицательным двулучепреломлением (рис. 80а). Его интенсивность максимальна при взаимном положении поляризаторов под углом 45° друг к другу.

Наблюдаемые фазовые переходы в ПДАФах соответствуют приведенным выше определениям инверсного плавления. Наиболее заметная разница в обратном плавлении P4MP1 и ПДАФ заключается в том, что в последних это явление происходит при нормальном давлении в PDAP, что приводит к образованию мягкой резины вместо аморфного твердого вещества. Это делает три вышеуказанных полимера удобным объектом для исследований кинетики инверсного плавления, что представляет значительный интерес для практического применения интеллектуальных эластомерных материалов с определенными низкотемпературными свойствами.

По аналогии с аналогичными оптическими текстурами, наблюдаемыми для мезоморфного полидиэтилсилоксана [333], поли[бис-(трифторэтоксифосфазена)] и поли[бис-(фенилфеноксифосфазена)] [219,334,335], обладающие ламеллярной морфологией, такие яркие полосы обусловлены отражением от граней мезоморфных ламелей, правильно ориентированных в пространстве (торцы которых образуют правильный или почти правильный угол со свободной поверхностью образца)) [333,336]. Поскольку двулучепреломление ориентированных образцов мезоморфных ПДАФ положительно, макромолекулы в ламелях должны располагаться перпендикулярно торцам. Сканирующие электронные микрофотографии свободной поверхности мезоморфных пленок **XXXI** и **XXXII** представлены на

рис. 80 (микрофотографии б) и в) соответственно). Наблюдаемые супрамолекулярные структуры на поверхности выглядят, как верхние части отдельных ламелярных областей. Их толщина составляет $1000 \div 1500 \text{ \AA}$, что указывает на возможную сложенную конформацию макромолекул ПДАФ. Значительно большая ширина ярких полос, проявляющихся на снимках, полученных с помощью оптического микроскопа (около $30\,000 \text{ \AA}$), может быть результатом агрегации одиночных мезоморфных ламелей.

4.2. Структурные и кинетические особенности прямого и инверсного плавления и кристаллизации в поли(диалкоксифосфазенах)

Полученные двумерные малоугловые картины рассеяния подтверждают наличие в исследованных образцах **XXXI – XXXIII** псевдогексагональной упаковки. На рис. 81 в качестве примера представлены дифрактограммы ориентированных волокон **XXXIII** при комнатной температуре (а) и при $T = -30^\circ\text{C}$ (б). При комнатной температуре наблюдаются широкое диффузное гало и два узких экваториальных рефлекса с соотношением межплоскостных расстояний $1:\sqrt{3}$, характерным для двумерных гексагональных мезофаз. В процессе инверсного плавления эти рефлексы исчезают – интенсивность первого резко падает, пик расширяется и смещается в область меньших углов, перекрываясь с аморфным гало. При последующем нагревании происходит обратный процесс (рис. 82) – картины рентгеновского рассеяния и поляризационной оптической микроскопии обратимо восстанавливаются.

Следует подчеркнуть, что в волокнах, находящихся в изометрическом состоянии, двумерная гексагональная сохранялась при температурах, существенно меньших, чем температура инверсного плавления – наличие механической растягивающей силы мешает переходу в изотропное состояние. Отметим также, что аморфное гало не является радиально-симметричным – оно более интенсивно на меридиане, чем на экваторе. Эта особенность может быть связана с корреляциями порядка в боковых алкильных цепях.

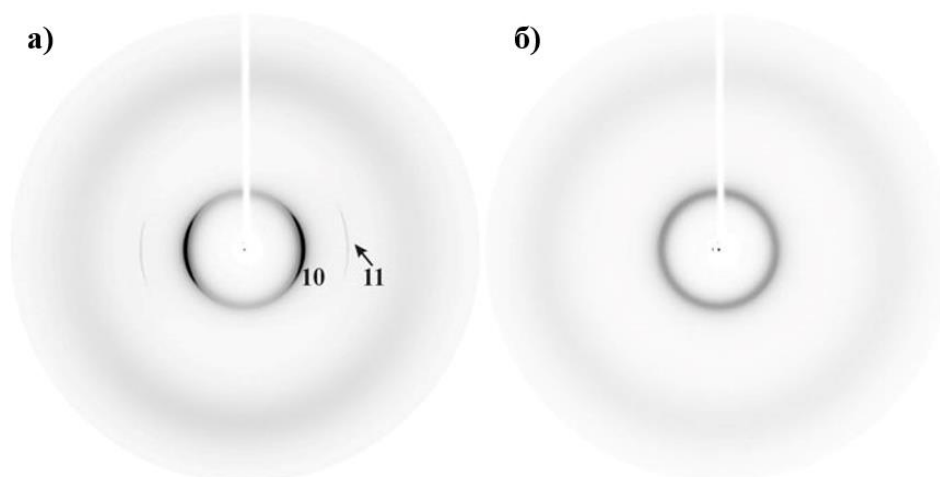


Рисунок 81. Рентгеновские дифрактограммы ориентированных волокон соединения **XXXIII** при $T = 20^\circ\text{C}$ (а) и $T = -30^\circ\text{C}$ (б).

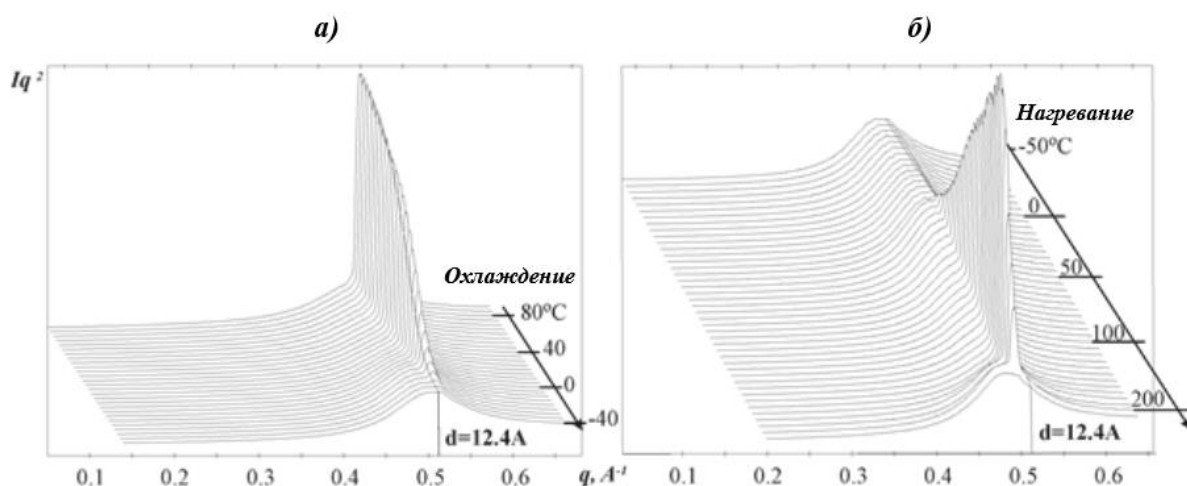


Рисунок 82. Изменение рентгеновского рассеяния образцами соединения **XXXIII** при их охлаждении до $T = -60^\circ\text{C}$ (а) и последующем нагревании до $T = 200^\circ\text{C}$ (б).

Процесс аморфизации (обратного плавления) кинетически затруднен из-за высокой вязкости ПДАФ при низких температурах, поэтому он протекает обычно в широком диапазоне низких температур. Этот факт значительно усложняет количественный мониторинг перехода термомеханическими методами – существует существенная разница между температурами инверсного плавления и инверсной кристаллизации, соответствующими резкому увеличению и уменьшению податливости. Еще раз повторим, что для полного инверсного плавления необходимо повторить несколько циклов охлаждение-нагревание от 20°C до -70°C (и даже ниже), или же провести отжиг материала при температурах жидкого азота. Ниже температуры инверсного плавления слабо сшитые пленки **XXXII XXXIII** характеризуются

типичным каучукоподобным поведением с высокими обратимыми деформациями при растяжении и выраженными петлями гистерезиса при последующем сжатии. Соответствующие кривые напряжение-сжатие для аморфной сетки **XXXII** показаны на рис. 83. Для сравнения также приведена кривая растяжения **XXXII** в мезоморфном состоянии при 20°C. Видно, что слабо сшитые пленки материала в мезоморфном состоянии способны к высоким пластическим деформациям при растяжении, которые в значительной степени сохраняются при разгрузке. Однако при последующем охлаждении ниже температуры инверсного плавления отпущенные образцы сжимаются, возвращаясь постепенно в исходное состояние.

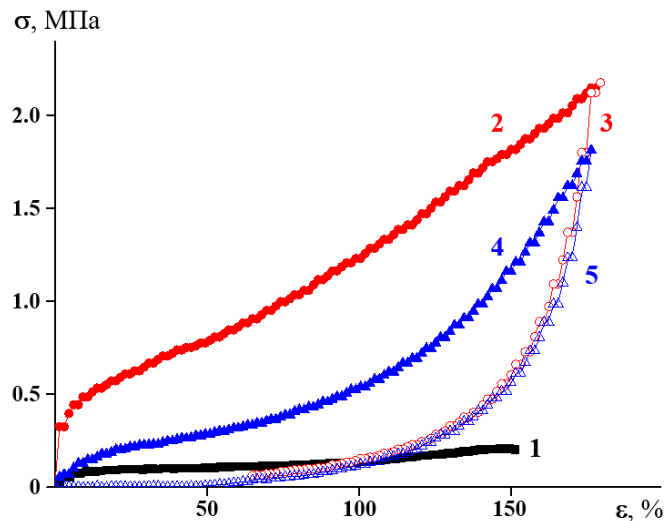


Рисунок 83. Кривые растяжение-сжатие для пленки **XXXII**, слабо сшитого в мезоморфном состоянии и аморфизованного при -100°C : первый цикл (2,3), второй цикл (4,5) при -100°C , растяжение (1) при 20°C .

Вопрос об инверсном плавлении в **XXXI** является весьма неоднозначным, что отмечено пунктирной частью линии инверсного плавления на обобщенной фазовой диаграмме (рис. 79). Исходное содержание мезофазы («кристалличность») в образцах **XXXI**, рассчитанное как отношение интегральной интенсивности рефлексов колончатой мезофазы к общей интенсивности рассеяния составляло при комнатной температуре 55%. При охлаждении до -100°C кристалличность резко падала, однако ее величина все равно составляла не менее 30%. Кроме того, ни скачкообразного уменьшения интенсивности мезоморфных отражения, ни существенного изменения исходной оптической текстуры, ни увеличения обратимой упругой

деформации обнаружено не было [330]. Поэтому даже если инверсное плавление в **XXXI** и имеет место, оно, по-видимому, наиболее затруднено и протекает лишь частично. В отличие от инверсного плавления, высокотемпературная изотропизация наблюдается в довольно узком температурном диапазоне (см. рис. 84). Подчеркнем, что хотя теплота перехода $\Delta H_{\text{инв}}$ невелика, и составляет только 0.51 ± 0.03 Дж/г, это явление воспроизводимо и хорошо различимо на кривых ДСК. К сожалению, нам не удалось количественно оценить тепловой эффект инверсной кристаллизации образцов **XXXIII** возможно, из-за меньшей ее величины и / или из-за того, что процесс протекает в более широком температурном интервале.

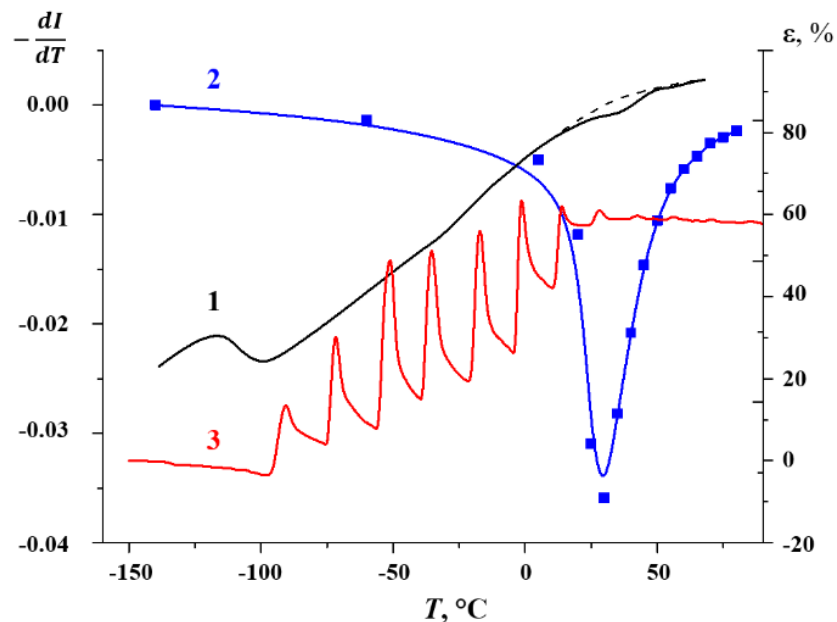


Рисунок 84. Дифференциальная сканирующая калориметрия (1), дифференциальная оптическая интенсиметрия (2) и термомеханический анализ (3) материала **XXXII**, в режиме чередующейся нагрузки-разгрузки. Скорости нагревания 20, 10 и 5°C/мин соответственно.

При высоких температурах на изотропизацию мезоморфных двумерных колончатых фаз при температурах выше 200°C накладывается деструкция ПДАФ [330], что существенно затрудняет определение теплоты (ΔH_i и ΔH_{mf}) и температуры (T_i и T_{mf}) изотропизации мезоморфного состояния методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Поэтому нам удалось определить только $\Delta H_i = 1.8$ и 1.4 Дж/г и $T_i = 202$ и 181°C в первом и втором циклах нагревания материала **XXXI** теплота и температура формирования мезофазы при охлаждении оказались равными $\Delta H_{\text{mf}} = 0.84$ Дж/г и $T_{\text{mf}} = 149^\circ\text{C}$.

В **XXXII** при первом нагревании $\Delta H_i^\circ = 3.4^\circ \text{Дж/г}$ и $T_i^\circ = 243^\circ \text{C}$, однако при охлаждении из расплава никаких тепловых эффектов обнаружено не было. Также не удалось их зарегистрировать при нагревании материала **XXXIII** вплоть до 260°C , где, согласно данным ТМА, образцы плавятся [330].

Для лучшего понимания специфики возвратного фазового поведения образцов **XXXI** – **XXXII** было бы более целесообразно сравнивать термодинамические, кинетические и морфологические характеристики всех их переходов. К сожалению, как показано нами выше, это невозможно из-за частичной деградации образцов **XXXII** и **XXXIII** при нагревании до температуры изотропизации, приводящей к подавлению образования колончатой мезофазы при последующем охлаждении. Таким образом, мы исследовали двумерную кристаллизацию образцов **XXXI** из расплава, предполагая, что в отсутствие деградации **XXXII** и **XXXIII** они вели бы себя подобным образом. В свою очередь, **XXXII** и **XXXIII** использовали для изучения кинетики низкотемпературной инверсной кристаллизации, поскольку кинетика низкотемпературного образования мезоморфной фазы в **XXXI** весьма замедлена.

Количественное описание кинетики фазовых переходов в изотермических условиях проводили с использованием уравнения Авраами, позволяющего определять режимы кристаллизации (гетерогенная или однородная), параметров и общей скорости кристаллизации [337]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (115)$$

где $\alpha(t)$ – часть материала, перешедшего в кристаллическую (мезоморфную) фазу, k – зависящая от температуры константа скорости, n представляет собой обычно целое число между единицей и четырьмя и определяющее тип кристаллизации. Отметим, что в общем случае (и в дальнейшем в настоящем манускрипте для широкого ряда соединений) дифференциальная сканирующая калориметрия является удобным и широко применяемым методом мониторинга изотермической кристаллизации полимеров. Однако тепловые эффекты переходов в образцах ПДАФ очень малы, поэтому для

исследования их кинетики мы применяли метод дифференциальной оптической интенсиметрии (ДОИ), основанный на измерениях интенсивности деполаризованного света, прошедшего через пленку двулучепреломляющих кристаллов, помещенных между скрещенными поляризаторами. С 1960-х годов этот метод широко использовался для исследования фазовых переходов, в которых наблюдается изменение двулучепреломления в системе. Он обеспечивает относительно простой и быстрый способ достаточно точного определения таких кинетических параметров, как время индукции τ и полупериод кристаллизации $t_{1/2}$. Формально общее количество материала, перешедшего в кристаллическую фазу, может быть также рассчитано получена из изменения во времени интенсивности света на изотермических графиках кристаллизации при различных температурах:

$$\alpha(t) = \frac{I_{\infty} - I_t}{I_{\infty} - I_0} \quad (116)$$

где I_{∞} и I_0 - интенсивности света, пропущенного через скрещенные поляризаторы с пленкой в конце и начале эксперимента соответственно [219-221]. В поляризованном свете переход в мезоморфную колончатую фазу как из высоко-, так и из низкотемпературной оптически изотропной аморфной фазы выглядит, как появление и продольный рост двулучепреломляющих ярких полос – мезоморфных ламелей (рис. 80). Этот процесс является общим для всех трех изученных материалов. Области двулучепреломления появляются после некоторого периода индукции, и их число остается примерно неизменным за достаточно продолжительное время (рис. 85).

Значения показателей Аврами, показанные на рис. 86, равны или близки к двум. Они, являются подтверждением атермической гетерогенной нуклеации двумерной колончатой мезофазы. Более низкие значения n для **XXXII** могут быть связаны, например, с уменьшением скорости нуклеации в термическом гетерогенном зародыше, когда количество зародышей нуклеации исчерпывается [337], к изменению линейной скорости роста мезоморфных кристаллов или к изменению скорости транспорта с увеличением степени конверсии.

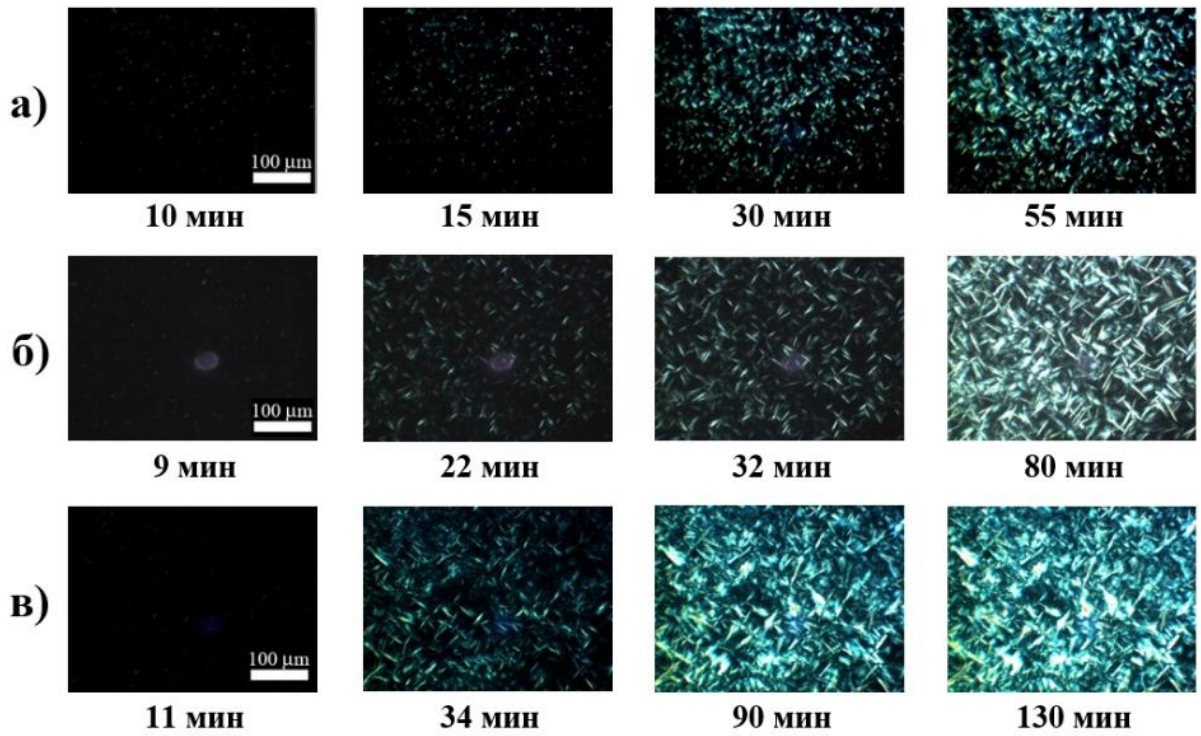


Рисунок 85. Поляризационные оптические микрофотографии переохлажденного расплава образцов XXXI при 177°C (а), XXXII при 6°C (б) и XXXIII при 60°C (в).

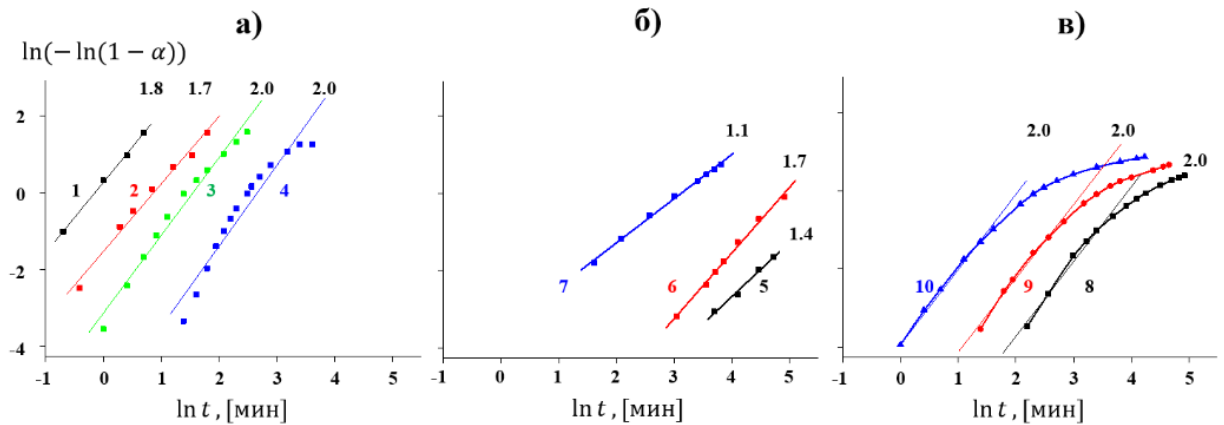


Рисунок 86. Графики Аврамы для (а) кристаллизации материала XXXI при 175°C (1), 177°C (2), 180°C (3), 182°C (4); (б) – низкотемпературной инверсной кристаллизации соединения XXXII при 3°C (5), 6°C (6), 10°C (7) и (в) – низкотемпературной инверсной кристаллизации при 60°C (8), 63°C (9), 67°C (10). Над каждой линией приведены рассчитанные значения константы Аврамы n .

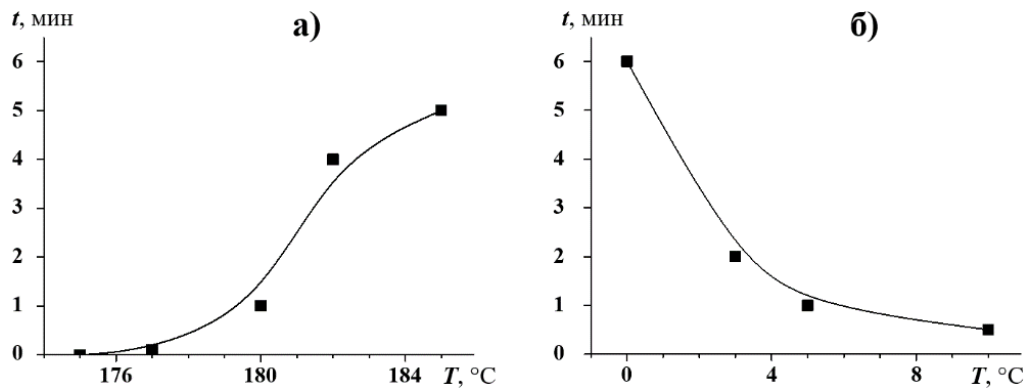


Рисунок 87. Температурные зависимости индукционного времени образования мезофазы в XXXI (а) и XXXII (б).

Время индукции роста двумерной колончатой фазы, а также скорость изотермического роста ламелей, постоянная в достаточно широком температурном интервале, определяются температурой (рис. 87) кристаллизации. С увеличением переохлаждения при кристаллизации из расплава (перегрева ПДАФ при инверсной кристаллизации из низкотемпературной аморфной фазы) скорость роста увеличивается, а индукционное время уменьшается. Линейные и полиномиальные экстраполяции скорости ламеллярного роста к нулевому значению величины приводят к квазиравновесным температурам инверсного плавления соединений **XXXI**, **XXXII** и **XXXIII**, равным 190°C, -3°C и 42°C соответственно.

Обобщая результаты оптических исследований, можно сделать вывод, что формирование двумерной колончатой мезофазы в материалах **XXXI**, **XXXII** и **XXXIII** как из изотропного расплава при охлаждении, так и при инверсной кристаллизации из аморфной низкотемпературной фазы, вызваны гетерогенным атермическим зародышеобразованием с последующим ростом в тонком слое и образованием ламеллярной морфологией. В связи с этим возникает вопрос о природе индукционного времени кристаллизации, поскольку атермический характер зародышеобразования предполагает, что все кристаллиты начинают расти в одно и то же время. Заметим, что наличие индукционного времени было обнаружено также для формирования термотропной колончатой мезофазы полидиэтилсилоксаном (ПДЭС) [333] – в атермических условиях в начальный момент перехода в изотропном расплаве уже существуют зародыши с размером, равным или большим, чем размер критических зародышей. В случае ПДЭС был сделан вывод, что размер зародышей полимера несущественно превышает критический размер зародышеобразования. Подобное объяснение справедливо, возможно, и в случае ПДАФ. Согласно классической теории кристаллизации [337], скорость роста кристаллитов V в случае вторичной нуклеации определяется уравнением

$$V = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (117)$$

$$\Delta G^* = \frac{a\sigma\sigma_e b_0 T_m}{\Delta h_f \cdot \rho_c \cdot \Delta T} \quad (118)$$

где ΔE – энергия активации молекулярного транспорта через границу раздела, аппроксимированная активационной энергией вязкого течения, ΔG^* – свободная энтальпия формирования критического зародыша, σ и σ_e – поверхностная энергия бковых и торцевых граней ламелей соответственно; b_0 – толщина мономолекулярного слоя (диаметр макромолекулы); Δh_f – удельная теплота плавления полимера; ρ_c – плотность кристаллической (жидкокристаллической) фазы; $\Delta T = T_m - T$ – его переохлаждение; T_m – температура плавления; a – множитель, равный 4 или 4/3 в зависимости от характера нуклеации – на одной или нескольких поверхностях. Из (117) и (118), величина $(\ln V + \frac{\Delta E}{kT})$ должна быть линейной функцией $\frac{1}{T \cdot \Delta T}$ с наклоном

$$S = -\frac{a\sigma\sigma_e b_0 T_m}{k_b \cdot \Delta h_f \cdot \rho_c} \quad (119)$$

Оказалось, что, как и в случае ПДЭС [333], указанные соотношения применимы и к описанию изотермической кинетики перехода материала **XXXI** из расплава в мезоморфную фазу [334,335]. Нами проведен анализ линейного роста ламелей **XXXI** в температурном интервале 175÷185°C. При расчетах мы принимали температура плавления (изотропизация) T_m принималась равной экстраполированному квазиравновесному значению 190°C, а теплоту изотропизации $\Delta h_f = 1.8$ Дж/г в соответствии с кривыми ДСК, $b_0 = 1.38$ нм [338]. Плотность мезофазы принимали равной 1.1 г/см³. Предполагая величину $\Delta E/k_b T$ постоянным, из графика зависимости $\ln V$ от $\frac{1}{T \cdot \Delta T}$ (рис. 88, (117) – (119)) определяли значение наклона $S_v = -9760$ К². Эта зависимость строго линейна, поскольку рост двумерной псевдогексагональной мезофазы из расплава **XXXI** контролируется

вторичным зародышеобразованием. Произведение свободных энергий боковых и торцевых поверхностей σ_e оказалось равным 0.1 или 0.31 эрг²/см⁴ в зависимости от величины параметра a (4 или 4/3) в (119). Это на один-два порядка меньше, чем величина σ_e в большинстве кристаллических гомополимеров, и сопоставима с величинами (1.85÷5.55 эрг²/см⁴), наблюдаемыми при образовании двумерных гексагональных термотропных мезофаз в ПДЭС [333] и полифосфазенах [334,335]. Как видно из (119), этот факт коррелирует со значительной разницей в теплотах плавления обычных гомополимеров и теплотой изотропизации мезофаз.

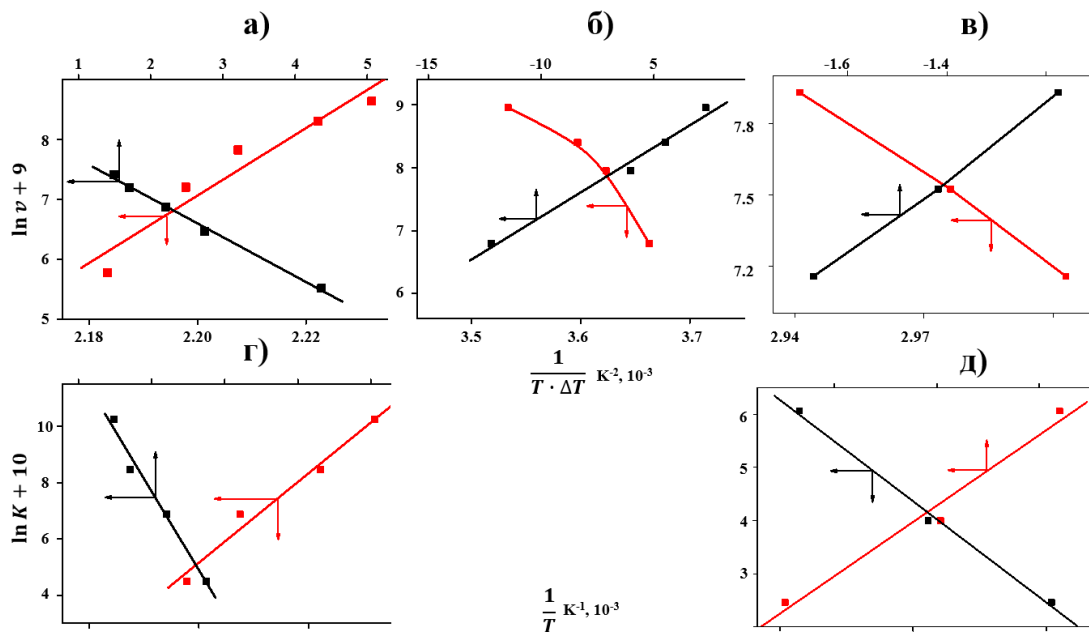


Рисунок 88. Скорости линейного роста ламелей колончатой мезофазы в соединении **XXXI** (а), **XXXII** (б) и **XXXIII** как функции $(1/T\Delta T)$, а также температурные зависимости параметра Аврами K , как функции $(1/T)$ в соединении **XXXI** (г) и **XXXIII** (д), рассчитанные из графиков (а) и (в) соответственно.

Наличие существенной нелинейности на графике Аррениуса $\ln v$ ($1/T$) (рис. 88а) согласуется с наблюдением, что активационный барьер зародышеобразования определяет кинетику роста двумерных ламелей гексагональной мезофазы из расплава **XXXI**. График Аврами для $\ln K$ дает при этом прямую линию с наклоном $S_k = -43200 \text{ K}^2$ (рис. 88г). Эта линейная зависимость вместе с вышеупомянутыми кинетическими и оптическими данными демонстрирует двумерный рост мезофазных ламелей **XXXI**, контролируемый вторичным зародышеобразованием, а также двумерное

гетерогенное первичное зародышеобразование при фазовом переходе из расплава в двумерную псевдогексагональную мезофазу. В общем случае параметр K в уравнении Аврами может быть выражен как [337]

$$K = cBV^n \quad (120)$$

где c – множитель, зависящий от макроскопического габитуса кристалла, B – концентрация гетерогенных зародышей в случае атермической нуклеации, V – линейная скорость роста, n – показатель Аврами. Отношение S_k / S_v должно быть приблизительно равно величине n , которая находится в пределах $1.7 \div 2.0$. В реальности, однако, оно равно 4.42, то есть по крайней мере в два раза больше. Этот факт можно объяснить сложной температурной зависимостью между двулучепреломлением одиночной ламели и интегральным двулучепреломлением всего образца, в котором отдельные кристаллы приобретают произвольные ориентации.

Инверсная кристаллизация соединений **XXXII** и **XXXIII** (образование двумерной гексагональной колончатой мезофазы из низкотемпературного возвратного расплава), проходит при нагревании так же, как двумерный рост мезофазных доменов при охлаждении обычного расплава **XXXI** – через двумерный рост ламеллярных кристаллов колончатой мезофазы. Различие заключается в том, что при возвратном переходе энтропия растущих кристаллитов выше, чем энтропия аморфной фазы, в то время как обычная кристаллизация сопровождается уменьшением S . Поскольку свободная энтальпия кристаллизации ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) должна всегда уменьшаться при фазовом переходе, тип перехода определяется соотношением величин и знаков ΔH и ΔS . В случае обычной кристаллизации из расплава отрицательная величина ΔG определяется отрицательным значением ΔH . Напротив, положительное значение ΔS определяет в первую очередь условие $\Delta G < 0$ в случае инверсной кристаллизации. Очевидно, что классическую теорию кристаллизации можно использовать и для получения основных кинетических соотношений инверсной кристаллизации. Поэтому скорость роста ламелей v , контролируемую вторичным зародышеобразованием, тоже можно описывать

уравнениями (119) и (120) при соответствующем переопределении смыслов входящих в них параметров: замене переохлаждения перегревом относительно температуры инверсной кристаллизации $\Delta T = T - T_{im}$. Это влечет за собой уменьшение свободной энтальпии образования критического ядра ΔG^* и, как следствие, увеличение обоих экспоненциальных факторов в (119), что предполагает непрерывное увеличение ν с температурой. Подобная ситуация противоположна обычной кристаллизации, когда при больших переохлаждениях ΔT возрастающая вязкость расплава препятствует локальной диффузии кристаллизующегося материала вдоль фазовой границы, и поэтому температурная зависимость линейной скорости роста ν проходит через максимальное значение при определенной температуре.

Применимость уравнений (119) – (121) к описанию изотермической кинетики обратной кристаллизации соединений **XXXII** и **XXXIII** в двумерную гексагональную мезофазу подтверждается линейными зависимостями $\ln \nu$ и $\ln K$ от $1/(T \cdot \Delta T)$, представленными на рис. 88 (б и в). Соответствующий наклон S_ν оказался равным 2 210 и 15 700 K² для **XXXII** и **XXXIII** соответственно, а наклон S_k для **XXXIII** – 72 300 K². Таким образом, рост двумерной псевдогексагональной мезофазы из возвратной аморфной фазы **XXXII** и **XXXIII** контролируется вторичным зародышеобразованием, что в свою очередь предполагает первичное гетерогенное первичное зародышеобразование как первый шаг общей инверсной кристаллизации.

Интересно, что отношение S_k/S_ν для материала не равно ожидаемому показателю Аврами $n = 2$, оно имеет значение 4.6, что практически совпадает со значением $S_k/S_\nu = 4.42$ для **XXXI**. В этом отношении уместно напомнить об особенностях метода дифференциальной оптической интенсивности: значительный разброс оцененных значений n при разных температурах изотермической инверсной кристаллизации полимера **XXXII** делает интерпретацию графиков $\ln K (1/T\Delta T)$ бессмысленным.

На основании рассчитанных значений S_ν мы оценили произведение свободных поверхностных энергий боковых и торцевых граней критических

зародышей роста мезоморфных ламелей в возвратной аморфной фазе соединений **XXXII** и **XXXIII**. Расчеты проводили с использованием модифицированной формы уравнения (119), в которой T_m заменяли на температуру инверсного плавления, Δh_f – на теплоту инверсного перехода Δh_{it} , а переохлаждение – на перегрев относительно температуры инверсного плавления $\Delta T = T - T_{im}$. Для **XXXII** ($\rho_c = 1.07$ г/см³; $T_m = 270$ К; $\Delta h_{it} = 0.51$ Дж/г) σ_e оказалось равным оценивалось равным $9.34 \cdot 10^{-3}$ эрг²/см⁴ для одиночной и $2.8 \cdot 10^{-2}$ эрг²/см⁴ для множественной поверхностной нуклеации.

Изотропизация/плавление колончатой мезофазы при нагревании материала **XXXII** проявляется на кривых ДСК в виде явного эндотермического пика при 243°C с площадью 3.4 Дж/г. К сожалению, частичная деградация полимера в процессе его нагревания до температур чуть выше температуры изотропизации не позволяет наблюдать обычную кристаллизацию расплава при последующем охлаждении. Поэтому нам не удалось наблюдать развитие ламеллярной морфологии и оценить значение σ_e , характеризующее энергетику вторичного зародышеобразования при кристаллизации **XXXII** из расплава. Однако, принимая во внимание вышеупомянутую корреляцию между σ_e и теплотой плавления полимерных материалов, можно предположить, что это значение должно быть сопоставимо с величиной, полученной для кристаллизации расплава **XXXI** (0.1 или 0.31 эрг²/см⁴).

Можно также определить энтропии как нормального, так и инверсного плавления, оценивая их как отношение соответствующей теплоты перехода к его температуре (–3°C и 243°C соответственно): $\Delta S_{ic} = 1.9 \cdot 10^{-3}$ Дж/(г·К) (0.45 Дж/(моль·К)) и $\Delta S_m = 6.6 \cdot 10^{-3}$ Дж/(г·К) (1.56 Дж/(моль·К)). Их сумма представляет собой, в принципе, разницу энтропий низкотемпературной возвратной аморфной фазы и изотропного расплава.

Конформационный вклад в энтропию возвратной низкотемпературной аморфной фазы в **XXXII** обусловлен сегментной подвижностью основной

цепи фосфазена, проявляющейся в ее каучукоподобном поведении, а также *транс-гош* переходами связей С–С в боковых бутокси-группах. Последний вклад можно выделить методом рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния соединения **XXXII** в широком диапазоне частот ($100\div 1550\text{ см}^{-1}$), полученные при охлаждении от $+300^\circ\text{C}$ до 150°C и нормированные на интенсивность полосы деформационного колебания δ_{CH} при 1450 см^{-1} , показаны на рис. 89а. При уменьшении температуры спектры образцов меняются мало, за исключением значительных различий в области $860\div 940\text{ см}^{-1}$, которые хорошо видны на рис. 89б. Колебания в этой частотной обусловлены чувствительной к конформации боковой цепи вибрации групп – CH_2 относительно связи С–С.

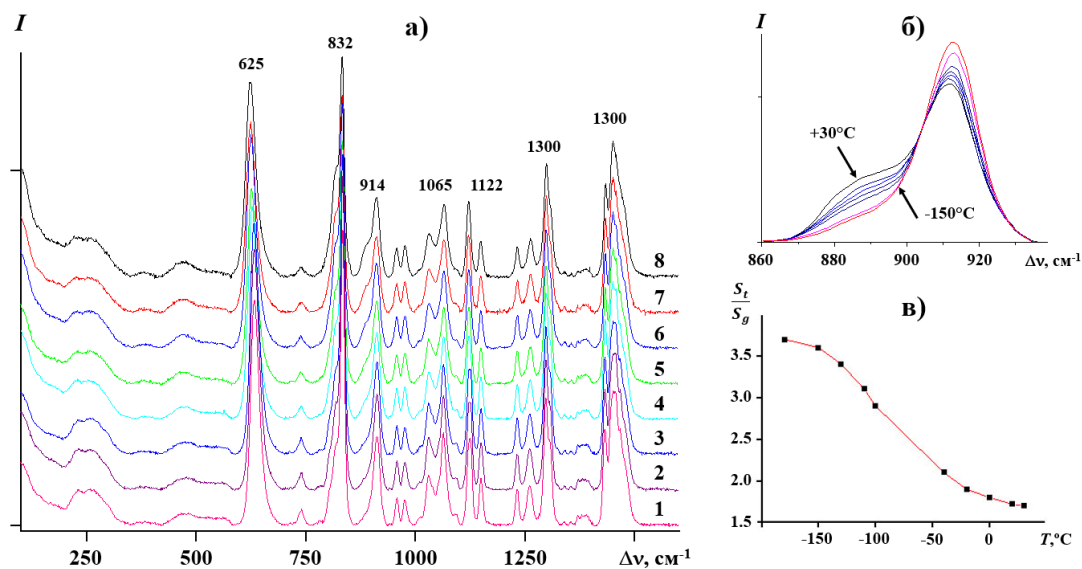


Рисунок 89. а) – Рамановские спектры соединения **XXXII** при -150°C (1), -115°C (2), -110°C (3), -60°C (4), -40°C (5), -20°C (6), 0°C (7), $+30^\circ\text{C}$ (8), б) – их детальное представление в области $860\div 940\text{ см}^{-1}$. в) – температурная зависимость отношения количества *транс*- и *гош*-конформеров, рассчитанная из отношения интегральных интенсивностей соответствующих рамановских сигналов.

Однозначное существование общей для всех спектральных кривых изобестической точки подразумевает наличие динамического равновесия между *транс*- (T) и *гош*- (G) конформерами. Центры их полос поглощения находятся на частотах 910 и 890 см^{-1} соответственно. Предполагая, что их интенсивности одинаковы для одинаковых долей конформера и производя деконволюцию накладывающихся друг на друга полос, можно оценить отношение количества *транс*- и *гош*-конформеров при различных

температурах. Полученная температурная зависимость приведена на в соответствии с отношением их интегральных интенсивностей, полученные данные представлены на рис. 89в. Экстремальные значения отношения T/G в исследованном диапазоне температур составляют 3.5 и 1.6, а максимальное его изменение наблюдается между температурами обратного плавления и стеклования, где оно, при понижении температуры, выходит на плато, стремясь к максимальному значению. Поскольку представленные данные количественно характеризуют конформационное состояние макромолекул **XXXII** в низкотемпературной возвратной аморфной фазе и двумерной колончатой мезофазе, в рамках концепции инверсного плавления можно сделать ряд выводов, уточняющих представленные нами выше ранее спекулятивные соображения о причинах обнаруженного необычного фазового поведения ПДАФ.

В возвратной аморфной фазе материала **XXXIII** боковые бутокси-группы находятся в основном в *транс*-конформации, при этом их эффективное поперечное сечение, по-видимому, не создает заметных стерических ограничений для вращения последовательных $-P(OBu)_2=N-$ повторяющихся единиц вокруг P–N связей основных полифосфазеновых цепей. Это приводит, соответственно, к высокой сегментальной подвижности макромолекулярных цепей, обеспечивающей макрокаучукоподобное поведение образцов **XXXII** при низких температурах. Случайная свернутая конфигурация макромолекул может быть зафиксирована из-за наличия определённого количества внутри- и межмолекулярных агрегатов, которые образуются алкильными фрагментами бутокси-групп со в *транс*-конформации и служат в качестве физических поперечных связей. По-видимому, существует критическое значение отношения T/G , равное приблизительно 1.7, ниже которого полимер переходит в мезоморфное состояние – конформационно разупорядоченные боковые группы, содержащие *гош*-конформеры, и, следовательно, характеризующиеся большим поперечным сечением, имеют форму цилиндров, которые самоорганизуются в псевдогексагональную упаковку.

Этот процесс приводит к инверсной кристаллизации полимера **XXXII**, и сопровождается поглощением тепла ($\Delta h_{it} = 0.51$ Дж/г) и увеличением энтропии системы ($\Delta S_{ic} = 1.9 \cdot 10^{-3}$ Дж/(г·К)). Таким образом, теплота инверсной кристаллизации может быть связана с «плавлением» вышеупомянутых физических поперечных связей. Это, в свою очередь, должно увеличить молекулярную подвижность и, таким образом, приводит к реорганизации макромолекул из свернутой конфигурации в вытянутую, а впоследствии – к организации вытянутых молекулярных цепей в псевдогексагональную упаковку. Важно отметить, что несмотря на потерю конфигурационной энтропии макромолекул в мезоморфном состоянии, общая энтропия системы должна увеличиваться по сравнению с возвратной аморфной фазой. Можно предположить, что эта потеря компенсируется увеличением колебательной энтропии за счет размораживанию дополнительных колебательных степеней свободы.

С энергетической и топологической точек зрения такую картину инверсной кристаллизации можно представить как изменение более сильных локальных взаимодействий между макромолекулами (поперечных связей), случайным образом расположенных в среде ПДАФ на более слабые, но равномерно распределенные взаимодействия между параллельными ротационно симметричными макромолекулами. В двумерной гексагональной решетке термотропной мезофазы, макромолекулы более «разупорядочены» по сравнению с возвратной аморфной мезофазой из-за интенсивной молекулярной подвижности, однако ее модуль упругости значительно выше, что позволяет сделать вывод об отсутствии соответствия между молекулярной подвижностью и состоянием вещества. При охлаждении ниже обратной температуры плавления наблюдается обратный сценарий, т.е. макромолекулы ПДАФ с увеличением отношения T/G выше значения 1.7 коллапсируют в состояние неупорядоченной цепи, что приводит к трансформации вещества в возвратную аморфную фазу. Сосуществование жестких/полужестких фрагментов и гибких связей в основной цепочке макромолекул представляется

важным фактором для образования вторичных кристаллических зародышей различных размеров и форм, обеспечивающих рост выраженных ламеллярных структур.

В принципе, можно ожидать, что инверсная кристаллизация низкотемпературной возвратной аморфной фазы в ПДАФ **XXXIII** будет протекать аналогичным образом, возможно, с еще меньшей теплотой перехода. Как было отмечено выше, нам не удалось однозначно определить ее методом ДСК. В то же время, можно оценить теплоту перехода можно из наклона зависимости $\ln v$ ($1/T\Delta T$) представленной на рис. 88в (**99**). Значительная величина наклона ($15\,700\text{ K}^2$) предполагает небольшое значение теплоты обратной кристаллизации в **XXXIII**. При вполне обоснованном предположении, что произведение поверхностных свободных энергий σ_e , определяемое главным образом межмолекулярным взаимодействием боковых алкильных заместителей, для должно быть близким в полимерах **XXXIII** и **XXXII** к значению σ_e для ($\sim 10^{-3}\text{ эрг}^2/\text{см}^4$), расчетная теплота инверсной кристаллизации действительно получается весьма малой – $0.11\text{ Дж}/\text{см}^3$ (при $b_0 = 1.9\text{ нм}$), что выходит за рамки точности метода ДСК. Таким образом, расчетная энтропия инверсной кристаллизации **XXXIII** ΔS_{ic} также очень мала ($3.5 \cdot 10^{-4}\text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ или $7.6 \cdot 10^{-2}\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$).

Линейная экстраполяция данных ДСК для ПДАФ **XXXI** и **XXXII** на возможные термодинамические параметры полимера **XXXIII**, деградирующий при нагревании раньше, чем плавится, позволяют оценить температуру и энтальпию плавления двумерной колончатой мезофазы: 284°C и $5\text{ Дж}/\text{г}$ соответственно. Следовательно, энтропия плавления ΔS_m оказывается равной $9 \cdot 10^{-3}\text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ или $2\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Суммируя полученные выше энтропии возвратной кристаллизации ΔS_{ic} и плавления ΔS_m , можно оценить также разность энтропий низкотемпературной возвратной аморфной фазы и изотропного расплава **XXXIII** (пренебрегая дополнительным изменением энтропии полимера в мезоморфном состоянии с температурой): $9.4 \cdot 10^{-3}\text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$. Напомним также, что для полимера **XXXII** эта величина оказалась

равной Рассматривая его вместе с аналогичной величиной для PDAР-С4, оцененной ранее в этой статье $8.5 \cdot 10^{-3}$ Дж/(г·К) – очевидно, что энтропия высокотемпературных аморфных фаз (расплавов) в обоих ПДАФ заметно выше, чем низкотемпературных возвратных аморфных фаз. Их различие проявляется в первую очередь в разных уровнях молекулярной подвижности в них: увеличение степеней свободы основных цепей, возникающее при поавлении колончатой мезофазы с одной стороны, и появление новых режимов колебаний боковых алкоксигрупп – с другой. Последнее предположение косвенно подтверждается более значительным увеличением энтропии расплава **XXXIII** по сравнению с **XXXII**, предположительно, из-за большего процентного содержания алкоксигрупп в полимере **XXXIII**.

Разница между расплавом и возвратной аморфной фазой может быть причиной ряда кинетических особенностей формирования термотропной колончатой мезофазы. При любой температуре в области существования мезофазы ее скорость роста можно выразить и как функцию переохлаждения относительно температуры плавления, и как функцию перегрева относительно температуры возвратного плавления. Образование мезофазы, таким образом, определяется функциональной зависимостью, соответствующей большей скорости роста при данной температуре. В этом отношении можно представить, что для полимера с достаточно близкими температурами плавления и возвратного плавления существует температура, при которой оба кинетических способа роста мезофазы будут эквивалентны, что должно приводить к появлению вторичных зародышей двух разных размеров и, в конечном итоге, к смешанной морфологии мезофазы.

Рассмотрим, наконец, влияние длины боковых алкокси-заместителей на термодинамику прямого и возвратного плавления для исследованных нами ПДАФ. Температура, энтальпия и энтропия обычного плавления при высоких температурах возрастают с увеличением длины боковой группы. Для возвратного же плавления, напротив, энтальпия и энтропия перехода в полимере **XXXIII** оказываются меньше, чем в **XXXII**, а температура

инверсного плавления, определяемая отношением энтальпии перехода к его энтропии, выше для **XXXIII**. Это означает, что при удлинении боковых заместителей на одну $-\text{CH}_2-$ группу энтропия инверсного плавления уменьшается диспропорционально по сравнению с энтальпией.

4.3. Заключение главы

Указанные выше факты можно соотнести с моделью мезоморфного состояния ПДАФ. Поведение колончатой мезофазы ПДАФ связано с взаимодействием двух факторов: межмолекулярным взаимодействием основных цепей полифосфазеновых макромолекул, образованных полярными фосфорно-азотными связями и/или полярными связями $-\text{P}-\text{O}-\text{C}-$ в боковых группах, с одной стороны, и внутри- и межмолекулярным взаимодействием алкильных фрагментов боковых заместителей – с другой. Вклад последнего в свободную энергию системы должен увеличиваться с увеличением длины алкоксигрупп, одновременно усиливается и их экранирующий эффект, компенсирующий межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие. Таким образом, обычное плавление колончатой мезофазы при высоких температурах должно быть связано скорее с разрывом межмолекулярных взаимодействий алифатических фрагментов, сопровождающимся соответствующим изменением их степеней свободы (энтропии). Возвратное плавление, в свою очередь, может быть связано с изменением экранирующего эффекта боковых заместителей, что, по-видимому, приводит к более низкой энтальпии возвратных переходов в **XXXIII** по сравнению с **XXXII**. Изменение эффекта экранирования боковых заместителей может происходить, в принципе, без значительного увеличения их подвижности и, следовательно, обеспечивать полученную малую величину энтропии возвратной кристаллизации. Исследованная колончатая мезофаза в образцах ПДАФ является типичным примером ротационно разупорядоченных колончатых мезофаз в полимерных системах, в которых дальний порядок положения длинных осей макромолекул полимера сочетается со свободой вращения таких макромолекул вокруг этих осей.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОРМУ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ

5.1. Моделирование формы монокристаллов полиэтиленоксида и определение кинетических параметров кристаллизации

Предсказание формы монокристаллов вещества с заданной кристаллической решеткой в тех или иных условиях кристаллизации является важнейшей задачей как для теории, так и с практической точки зрения [339]. Так, например, необходимость избежать формирования игольчатых кристаллов в процессе промышленной переработки ряда низкомолекулярных соединений послужила стимулом для создания вычислительного метода для предсказания формы монокристалла [340,341], основанного на концепции графа кристалла, введенной Хартманом и Пердоком [342-344], и расчете энергии присоединения кристаллизующейся единицы к плоскости hkl .

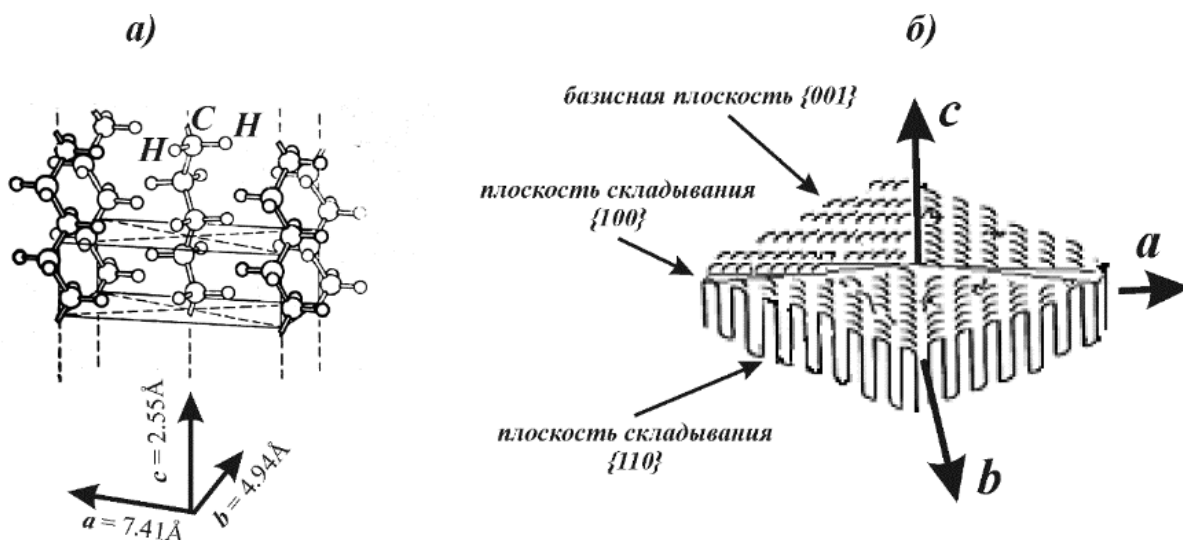


Рисунок 90. а) – модель элементарной кристаллической ячейки ПЭ; б) – идеализированная схема строения усеченной ламели с орторомбической кристаллографической ячейкой (масштаб в продольном и поперечном направлениях не выдержан).

Исследование полимеров занимает особое место в теории кристаллизации в силу особенностей строения полимерных монокристаллов, состоящих из очень длинных молекулярных цепочек, и различной природы взаимодействий вдоль цепи (ковалентные связи) и в перпендикулярном направлении (ван-дер-Ваальсовы силы). Обычно такие цепочки складываются на себя в процессе роста кристалла, формируя особые торцевые поверхности – плоскости складок. На рис. 90 показан пример полимерного монокристалла – ламели, образованного полиэтиленом (ПЭ). Высота кристалла, определяемая размером прямого участка сложенной цепи, относительно невелика ($10 \div 20$ нм) по сравнению с поперечными размерами, достигающими десятка микрон. В идеальном случае для ПЭ прямые участки ламели состоят из последовательности звеньев плоского зигзага в транс - конформации. В месте молекулярной складки, включающей приблизительно пять атомов основной цепи при условии плотной свертки, происходит изменение внутренней энергии за счет деформирования межатомных расстояний и валентных углов с возможным образованием гош-конформеров [345]. Толщина ламели возрастает с увеличением температуры кристаллизации, или степени переохлаждения [346-348]. Полимерная цепь может быть как перпендикулярна, так и наклонена относительно плоскости складок. В общем случае полидисперсного материала, состоящего из макромолекул различной длины, высота складки определяется внешними условиями кристаллизации и колеблется от единиц до сотен нанометров. Для узких фракций полимера или длинных монодисперсных цепочек существует тенденция к кристаллизации либо в виде кристаллитов с выпрямленными цепями, либо кристаллитов с целочисленным складыванием, когда складка делит молекулу пополам (односкладчатый режим $1F$), две складки делят молекулу на три равные части (двускладчатый режим $2F$) и т.д. Хотя формирование кристаллитов с выпрямленными цепями термодинамически наиболее выгодно из-за наименьшей поверхностной энергии плоскости складок, они растут медленнее, чем односкладчатый кристаллиты, которые, в свою очередь, более

выгодны термодинамически, но растут медленнее, чем двускладчатые кристаллиты, и т.д. [349,350]. Таким образом, для полимеров со степенью полидисперсности, близкой к единице, характерен ряд переходов между режимами кристаллизации.

Другие плоскости, ограничивающие полимерный монокристалл – плоскости складывания. В них расположены молекулярные цепи, параллельные друг другу. В силу наибольшей плотности заполнения эти плоскости обладают повышенной поверхностной энергией и, соответственно, меньшей скоростью роста как в складчатых кристаллах, так и в кристаллах с выпрямленными цепями. Таким образом, в полимерных монокристаллах существует лишь одна пара плоскостей складок, в которой существует (или, по крайней мере, возможна) трехмерная сетка ковалентных связей. Плоскости складывания, ограничивающие кристалл, имеют лишь одномерные цепочки ковалентных связей. Указанные особенности строения приводят к анизотропии формы ламели, размер которой в направлении молекулярной цепи в десятки раз меньше, чем другие размеры.

Отметим, что в кристаллах, образованных низкомолекулярными веществами, всегда можно выделить плоскости, в которых существует сетка ковалентных связей. Именно эти плоскости, обладающие большой поверхностной энергией, ограничивают растущий монокристалл. Указанные особенности кристаллизации полимеров приводят к важным различиям в процессах их кристаллизации по сравнению с низкомолекулярными материалами. Так, наблюдение искривленных плоскостей $\{100\}$ монокристаллов полиэтилена ПЭ [351,352] привело Садлера к модели шероховатой поверхности [353,354], которая описывает кристаллизацию материала при небольших переохлаждениях. Согласно этой модели, поскольку плоскости $\{110\}$ ПЭ имеют бóльшую плотность упаковки, чем плоскости $\{100\}$, они имеют более высокую температуру перехода в режим шероховатой поверхности. При этой температуре кристаллизующаяся единица не имеет предпочтения между образованием нового слоя или

заполнениям готового вследствие малой разницы в выигрыше свободных энергий при таких присоединениях. Поэтому часто наблюдаются искривленные грани $\{100\}$ в монокристаллах полиэтилена, а грани $\{110\}$ – всегда прямые. Однако исследования Мансфилда [355], Тоды [356], Поинта и Вилерса [357] показали, что искривление плоскостей $\{100\}$ можно объяснить с помощью модели Франка и Сето [358,359], рассматривающей образование двумерных зародышей на готовой грани и их распространение путем присоединения молекул вещества к ступеням зародыша. Если отношение скорости зародышеобразования к скорости распространения ступеней невелико, формируется плоский фронт роста грани, если же такое отношение увеличивается, фронт роста искривляется.

Важно отметить, что разработанная теория касается только граней, образованных симметричными кристаллографическими плоскостями, для которых существует перпендикулярная зеркальная плоскость симметрии. Полученное решение для фронта роста оказывается также симметричным. Исследования кристаллизации полиэтилена из разбавленных растворов показали, что теоретическая модель хорошо описывает реально наблюдаемые монокристаллы.

С 1990-х годов лаборатория проф. Унгара проводит систематический анализ кристаллизации алканов длиной от 162 до 390 атомов углерода [360-363]. Оказалось, что практически все формы монокристаллов, обнаруженные в ПЭ, можно наблюдать и в длинных алканах. Их примеры приведены на (рис. 91): ромбовидные кристаллы, ограниченные только плоскостями $\{110\}$ (а), усеченные ромбовидные кристаллы, в которых острый угол ромбовидного кристалла отсекается растущей плоскостью $\{100\}$ (б), усеченные ромбовидные кристаллы с искривленной плоскостью $\{100\}$ (в), *leaf-shaped* (эллипсоидальные) кристаллы, ограниченные только искривленными гранями $\{100\}$, и их разновидность – игольчатые кристаллы (г). Наряду с этим, при исследовании кристаллизации алкана $C_{162}H_{326}$ из 1-фенилдекана [364] и

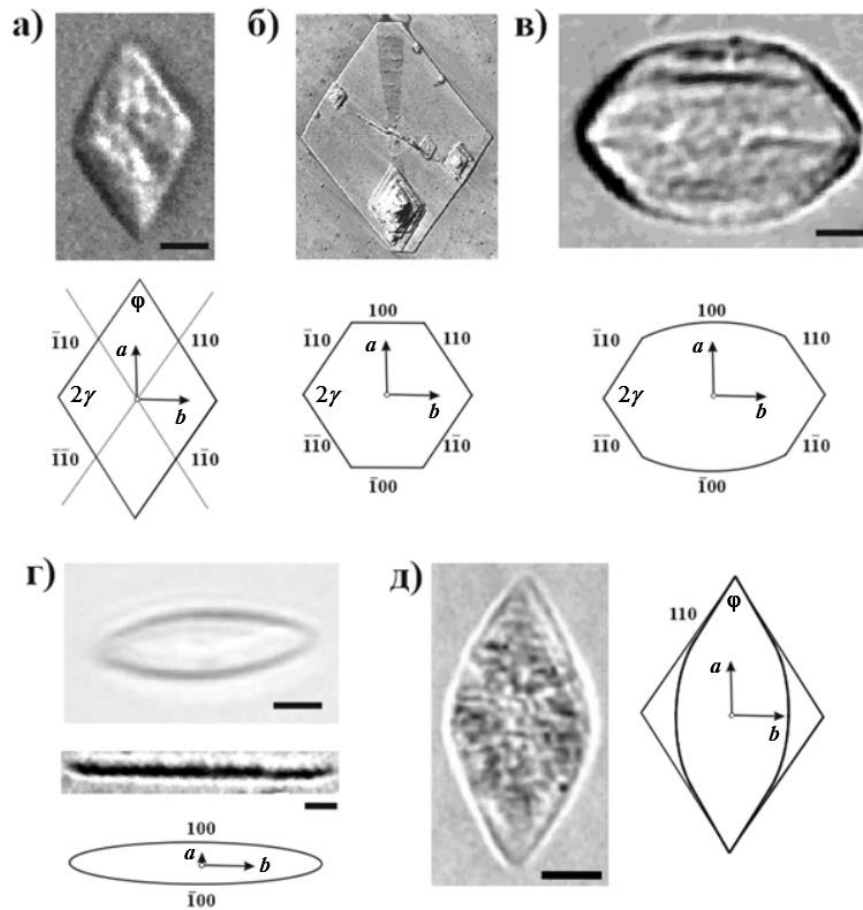


Рисунок 91. Примеры форм монокристаллов, полученных кристаллизацией длинных алканов из разбавленных растворов, и схема расположения граней. а) $C_{198}H_{398}$ в октакозане (1 %); б) ПЭ ($M_w = 50000$, $M_w/M_n = 1.2$) в ксилоле ($5 \cdot 10^{-4}$ %), полученный методом самонуклеации; в) $C_{246}H_{494}$ в октакозане (5 %); г) верхний рисунок: $C_{198}H_{398}$ в о-терфениле (2 %), нижний рисунок: $C_{246}H_{494}$ в октакозане (5 %); д) $C_{162}H_{326}$ в 1-фенилдекане (1 %). Длина масштабной линейки на оптических микрофотографиях а) и в) - д) составляет 10 мкм. Масштаб атомно – силовой фотографии б) 8 мкм.

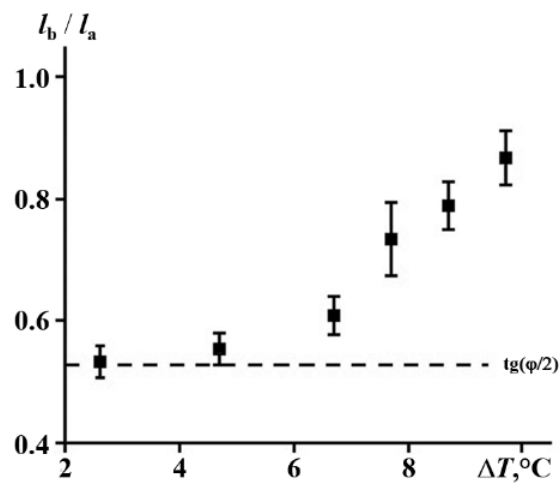


Рисунок 92. Зависимость отношения диагоналей ромбовидных кристаллов с выпрямленными цепями l_b / l_a , полученных кристаллизацией длинного алкана $C_{162}H_{326}$ из однопроцентного раствора в 1-фенилдекане, от переохладения (температура растворения составляет $T_m = 102.1^\circ\text{C}$). Пунктирной линией показано значение для идеального ромбовидного кристалла с плоскими гранями $\text{tg}(\varphi/2)$.

алкана $C_{198}H_{398}$ из метилантрацена [365] были обнаружены монокристаллы нового типа – ромбовидные, с искривленными гранями $\{110\}$ (см. рис. 91д).

Интересно, что искривление граней $\{110\}$ асимметрично – у острого угла оно незаметно, грани плоские, а у тупого угла – более искривленные. Численным показателем такого искривления может служить отношение диагоналей ромбовидного кристалла, которое в идеальном случае монокристалла с плоскими гранями $\{110\}$ должно совпадать с отношением параметров l_b / l_a кристаллической решетки. В качестве примера рассмотрим искаженные ромбовидные кристаллы, полученные кристаллизацией длинного алкана $C_{162}H_{326}$ из однопроцентного раствора в 1-фенилдекане [364] (рис. 92). Видно, что отношение l_b / l_a изменяется в зависимости от условий кристаллизации, и существенно отклоняется от кристаллографического значения при малых переохлаждениях. Оказалось, что искривление асимметричных граней монокристаллов не является особенным для длинных алканов и встречается также в монокристаллах ряда других полимеров: поливинилиденфторида (ПВДФ) [366,367], полиэтиленоксида (ПЭО) [368-370].

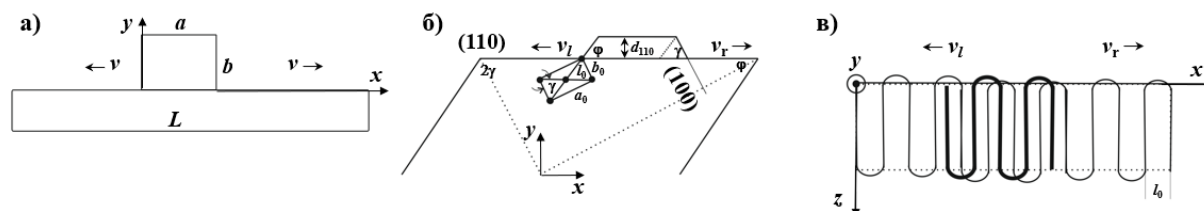


Рисунок 93. а) Схема двумерного зародыша на поверхности кристаллической грани согласно модели Франка и Сето. б) Вид на кристаллическую решетку ПЭ вдоль оси c (направление цепей макромолекул). Показаны основные использованные параметры в модели и двумерный зародыш на плоскости $\{110\}$. в) Вид на ламель ПЭ вдоль направления $\{110\}$ (ось y).

Для объяснения причин асимметричного искривления плоскостей $\{110\}$ нами была предложена идея, согласно которой скорости распространения ступеней влево и вправо может различаться. Рассмотрим рис. 93б, на котором изображен вид на кристаллическую решетку ПЭ вдоль направления молекулярных цепей (ось c). Если бы решетка ПЭ была гексагональной ($a/b = \sqrt{3}$), разницы между присоединением молекулы к двумерному

зародышу справа и слева не существовало бы, и углы φ и γ были бы одинаковы и равны 60° . Однако для орторомбической решетки ПЭ разница этих углов составляет 11° , а для решетки α -формы ПВДФ – 8° . Соответственно, и расстояние b_0 между соседними цепями в плоскости $\{100\}$ (длина правого края) короче, чем межцепное расстояние l_0 в плоскости $\{110\}$. Такая разница, возможно, обуславливает разницу в скоростях присоединения / отделения молекулы справа и слева. Более подробно вопрос о физическом смысле предположения о разности скоростей распространения зародыша будет рассмотрен ниже на примере монокристаллов полиэтиленоксида. Параметры кристаллической решетки исследованных полимеров приведены в таблице 10. В следующем разделе мы обобщим результаты исследования симметричных плоскостей, полученные ранее, а затем модифицируем модель Франка - Сето для описания несимметричных плоскостей, построим их фронт роста и сконструируем двумерные формы монокристаллов в плоскости, параллельной плоскости складок, для ряда полимеров.

Таблица 10. Параметры кристаллической решетки и межцепные расстояния для изученных полимеров

Полимер	полиэтилен (ПЭ), длинные алканы [371]	поливинилиденфторид (ПВДФ, α -форма) [372,373]	полиэтиленоксид (ПЭО) [374]
$a_0, \text{Å}$	7.40	9.64	6.56
$b_0, \text{Å}$	4.93	4.96	13.04
$c, \text{Å}$	2.55	4.62	19.3
точ. группа симметрии	<i>mmm</i>	<i>mm2</i>	<i>m</i>
$l_0, \text{Å}$	4.45	5.42	4.6
$\varphi^\circ = \arctg(a_0/b_0)$	56.3	62.8	90.3
$2\gamma^\circ = 180^\circ - 2\varphi$	67.2	54.5	89.7

5.2. Фронт роста симметричных поверхностей

Рассмотрим зародыш конечной длины a и высоты b на плоскости роста (рис. 93а). Присоединение вещества к ступеням такого зародыша приводит к движению этих плоскостей вправо и влево. Это движение ограничивается либо краем плоскости роста, либо движущейся навстречу ступенью другого зародыша. В случае полимерного монокристалла применение приведенного ниже анализа полезно для исследования плоскостей складывания, поскольку, как было показано выше, полимерная цепь присоединяется вдоль всей толщины ламели. Таким образом, заполнение толщины ступени можно рассматривать, как одноактный процесс, то есть длина зародыша совпадает с длиной складки цепи. Поэтому решение задачи о форме фронта роста одномерно, а кристалл представляет собой плоскую призму с параллельными друг другу плоскостями складок. Кроме того, при достаточно большой длине цепи, пренебрегая крайними связями на плоскости складок, можно считать, что присоединение цепи к зародышу не меняет числа нескомпенсированных связей. В условиях стационарного роста кристалла скорости зародышеобразования i и распространения ступеней v постоянны. Определим функции $r(x, t)$ и $l(x, t)$, как линейные плотности правых и левых ступеней соответственно. Их изменение с течением времени в некоторой окрестности точки x , соглас но модели Франка – Сето [358,359], можно описать с помощью системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial t} &= -v \frac{\partial r}{\partial x} + i - 2v lr \\ \frac{\partial l}{\partial t} &= +v \frac{\partial l}{\partial x} + i - 2v lr\end{aligned}$$

(121)

Слагаемые в правой части этих уравнений описывают движение ступеней, их зарождение в процессе зародышеобразования и аннигиляцию в результате встречи левой и правой плоскостей.

Так как зародышеобразование происходит только внутри плоскости роста конечной длины L , на левом ее конце не может быть правых граней, а на правом конце – левых граней, краевые условия для системы (121) есть:

$$\begin{aligned} r(-L/2) &= 0 \\ l(+L/2) &= 0 \end{aligned} \tag{122}$$

После определения функций $r(x, t)$ и $l(x, t)$ легко определить форму фронта роста, рассчитывая разницу между левыми и правыми ступенями между левой границей фронта $-L/2$ и некоторой точкой $x < 0$, или между точкой $x > 0$ и правой границей фронта роста $L/2$:

$$\begin{aligned} y(x, t) &= b \int_{-L/2}^x [l(x', t) - r(x', t)] dx'; & x < 0 \\ y(x, t) &= b \int_x^{L/2} [r(x', t) - l(x', t)] dx'; & x > 0 \end{aligned} \tag{123}$$

При росте реальных кристаллов длина плоскости роста не остается постоянной. Она увеличивается со временем с некоторой скоростью h , которая, в общем случае, не равна v . Например, в монокристаллах длинных алканов и ПЭ увеличение длины плоскости $\{100\}$ определяется скоростью роста плоскости $\{110\}$. Таким образом, вместо краевых условий (122) необходимо использовать другой их набор:

$$\begin{aligned} r(-ht, t) &= 0 \\ l(ht, t) &= 0 \end{aligned} \tag{124}$$

Впервые система уравнений (121) с краевыми условиями (124) была решена Мансфилдом для случая $h \leq v$ [355]. Были приняты следующие допущения и ограничения:

1. Кристаллическая решетка вещества в плоскости ab – простая квадратная.

2. Растущая плоскость симметрична, то есть существует перпендикулярная ей плоскость зеркального отражения.
3. Форма кристаллов не зависит от времени. Это допущение было принято на основе результатов компьютерного моделирования [355]. Поинт и Виллерс показали [357], что аффинная функция роста не может быть точным решением системы (121). Ниже мы обсудим подробно допущение об аффинном росте кристаллов и покажем, что для реально наблюдаемых кристаллов размером больше 0.1 мкм оно применимо с хорошей степенью точности.

Проведенные расчеты показали, что фронт роста представляет собой половину эллипса:

$$\left[\frac{x}{v}\right]^2 + \left[\frac{y}{b\sqrt{2iv}}\right]^2 = 1 \quad (125)$$

Отношение полуосей R этого эллипса определяется одним параметром – отношением скоростей зародышеобразования и распространения слоя:

$$R = \frac{b\sqrt{2iv}}{v} = \sqrt{2}b \sqrt{\frac{i}{v}} \quad (126)$$

Чем он меньше, тем более вытянут эллипс вдоль оси Ox , и тем менее выражено искривление фронта роста. При $h > v$ центральная часть фронта роста представляет собой эллипс (125), а у краев – касательные к (125) прямые линии, пересекающиеся друг с другом под некристаллографическими углами [356].

Отметим, что решение (125) справедливо для двумерной квадратной решетки. Для его переноса на орторомбическую кристаллическую решетку, характерную для ряда важных полимеров (ПЭ, поликапролактон, α -форма ПВДФ) необходимо выполнить следующее преобразование:

$$x_c = x_s + [b\sqrt{2iv} - y_s] \cdot \operatorname{ctg} \gamma; \quad y_c = y_s \quad (127)$$

5.3. Фронт роста асимметричных поверхностей

Как предполагалось во введении к настоящей главе, искривление несимметричных плоскостей вызвано разницей между скоростью распространения левых и правых ступеней вдоль фронта роста. В этом случае можно модифицировать систему уравнений (121) следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial t} + v_r \frac{\partial r}{\partial x} &= i - (v_r + v_l) lr \\ \frac{\partial l}{\partial t} - v_l \frac{\partial l}{\partial x} &= i - (v_r + v_l) lr\end{aligned}\tag{128}$$

Так же можно изменить и краевые условия (124), считая, что увеличение длины плоскости роста происходит вправо и влево от начальной точки с различными скоростями h_r и h_l соответственно:

$$\begin{aligned}r(-h_l t, t) &= 0 \\ l(h_r t, t) &= 0\end{aligned}\tag{129}$$

Ниже мы покажем решение системы уравнений (128) с краевыми условиями (129), затем восстановим форму фронта роста на простой квадратной решетке [375]. На третьем этапе мы перенесем полученное решение на кристаллические решетки ряда известных полимеров и смоделируем форму монокристаллов [376,377].

Предположим, что решения системы (128) являются функциями отношения $u = x/t$, тогда дифференциалы dr и dl равны нулю на характеристической линии $x = ut$. Легко видеть, что для стационарного режима, так как $dx = t_0 du$,

$$\begin{aligned}\frac{1}{t_0}(v_r - u) \frac{dr}{du} &= i - (v_r + v_l) lr \\ -\frac{1}{t_0}(v_l + u) \frac{dl}{du} &= i - (v_r + v_l) lr\end{aligned}\tag{130}$$

Учитывая, что при $t_0 \gg 1$ $i = (v_r + v_l)lr$ и решая систему (130), получаем:

$$r = \sqrt{\frac{i}{v_r+v_l}} \sqrt{\frac{v_l t+x}{v_r t-x}} \quad l = \sqrt{\frac{i}{v_r+v_l}} \sqrt{\frac{v_r t-x}{v_l t+x}} \quad (131)$$

Так как уравнения (131) не отвечают краевым условиям (129), необходимо ввести поправочные функции, отличные от нуля вблизи границ плоскости роста. В условиях стационарного роста эти функции зависят только от расстояния от границы:

$$r = \sqrt{\frac{i}{v_r+v_l}} \sqrt{\frac{v_l t+x}{v_r t-x}} + f_1(\xi_1) + f_2(\xi_2)$$

$$l = \sqrt{\frac{i}{v_r+v_l}} \sqrt{\frac{v_r t-x}{v_l t+x}} + f_3(\xi_1) + f_4(\xi_2) \quad (132)$$

Так как функции f_1 и f_3 отличны от нуля лишь у левого края плоскости роста $x = -h_l t$ ($\xi_1 = x + h_l t = 0$), а функции f_2 и f_4 – около правого края $x = h_r t$: ($\xi_2 = -x + h_r t = 0$), назовем их **краевыми слагаемыми**, а вызванное ими изменение фронта роста **краевым эффектом**. Важно отметить, что только эти функции зависят от параметров h_r и h_l . До сих пор решение системы (128) было аналогично решению Мансфилда для системы (121), однако краевые слагаемые в случае роста асимметричной плоскости также асимметричны, и $r(x,t) \neq l(-x,t)$.

Рассчитаем частные производные функций r и l по времени и координатам и подставим их в исходную систему (128). Пренебрегая слагаемыми малыми при больших значениях времени и исследуя полученные выражения у краев плоскости роста, можно получить:

$$f_1 = \frac{h_l - v_l}{(v_r + v_l)y + C_1(v_l - h_l)}; \quad f_3 = \frac{h_l + v_r}{(v_r + v_l)y + C_1(v_l - h_l)}$$

$$f_2 = \frac{h_r + v_l}{(v_r + v_l)y + C_2(v_l + h)}; \quad f_4 = \frac{h_r - v_r}{(v_r + v_l)y + C_2(v_l + h)} \quad (133)$$

C_1 и C_2 – константы интегрирования, которые можно определить, используя краевые условия (129). Окончательные выражения для функций r и l суть:

$$\begin{aligned}
 r &= \sqrt{\frac{i}{v_r + v_l}} \sqrt{\frac{v_l t + x}{v_r t - x}} + \frac{h_l - v_l}{(v_r + v_l)(x + h_l t) + \sqrt{\frac{v_r + v_l}{i}} \sqrt{(v_r + h_l)(v_l - h_l)}} + \\
 &\quad + \frac{h_r + v_l}{(v_r + v_l)(-x + h_r t) + \sqrt{\frac{v_r + v_l}{i}} \sqrt{(v_r - h_r)(v_l + h_l)}} \\
 l &= \sqrt{\frac{i}{v_r + v_l}} \sqrt{\frac{v_r t - x}{v_l t + x}} + \frac{h_l + v_r}{(v_r + v_l)(x + h_l t) + \sqrt{\frac{v_r + v_l}{i}} \sqrt{(v_r + h_l)(v_l - h_l)}} + \\
 &\quad + \frac{h_r - v_r}{(v_r + v_l)(-x + h_r t) + \sqrt{\frac{v_r + v_l}{i}} \sqrt{(v_r - h_r)(v_l + h_l)}}
 \end{aligned}
 \tag{134}$$

Профиль фронта роста в некоторый момент времени можно найти, используя соотношения (123), модифицированные для случая асимметричной плоскости роста $v_r \neq v_l$:

$$y(x, t) = b \int_{-v_l t}^x [l(x', t) - r(x', t)] dx'
 \tag{135a}$$

В левой части фронта величина y в некоторой точке x на плоскости роста представляет собой результат суммирования всех ступеней между левым пределом $-v_l t$ и x : каждой ступени, движущейся влево, присваивается величина $(+b)$, а каждой движущейся направо – величина $(-b)$. Аналогично, для правой половины фронта роста

$$y(x, t) = b \int_x^{v_r t} [r(x', t) - l(x', t)] dx'
 \tag{135b}$$

Отметим важную особенность уравнений (135). Интегрирование производится между пределами $-v_l t$ и $+v_r t$ независимо от соотношения h и v . Если края фронта

роста ограничены другой растущей кристаллографической плоскостью, и $h < v$, то действительные пределы, в которых существует фронт роста, равны $x_l = -h_l t$ и $x_r = +h_r t$. Использование пределов $-v_l t$ и $+v_r t$ при любых значениях h обсуждается ниже. Переход от уравнения (135a) к (135б) происходит в центральной точке фронта роста, в которой:

$$r(x, t) - l(x, t) = 0$$

Согласно (134), подынтегральное выражение в формулах (135), есть

$$\begin{aligned}
 l - r = & \sqrt{\frac{i}{v_r + v_l}} \left(\sqrt{\frac{v_r t - x}{v_l t + x}} - \sqrt{\frac{v_l t + x}{v_r t - x}} \right) \\
 & + \frac{v_r + v_l}{(v_r + v_l)(x + h_l t) + \sqrt{\frac{v_r + v_l}{i}} \sqrt{(v_r + h_l)(v_l - h_l)}} \\
 & - \frac{v_r + v_l}{(v_r + v_l)(-x + h_r t) + \sqrt{\frac{v_r + v_l}{i}} \sqrt{(v_r - h_r)(v_l + h_r)}}
 \end{aligned} \tag{136}$$

Последние два слагаемых в правой части (136) пренебрежимо малы при больших значениях t , поэтому для восстановления фронта роста асимметричной плоскости будем использовать подынтегральное выражение

$$l - r = \sqrt{\frac{i}{v_r + v_l}} \left(\frac{(v_r - v_l) \cdot t - 2x}{\sqrt{(v_r t - x)(v_l t + x)}} \right) \tag{137}$$

Разницу между подынтегральными выражениями (136) и (137) будем называть *неэллиптическим отклонением*, она существует даже если $v_r = h_r$ и $v_l = h_l$. Легко видеть, что краевой эффект, определенный выше, является частью неэллиптического отклонения.

Результат интегрирования, записанный в стандартной квадратичной форме в координатах $X = x/t$ и $Y = y/t$ (аффинный фронт роста), представляет собой эллипс, сдвинутый вдоль оси Ox на $-(v_l - v_r)/2$:

$$\left[\frac{X + \frac{v_l - v_r}{2}}{\frac{v_l + v_r}{2}} \right]^2 + \left[\frac{Y}{b\sqrt{i \cdot (v_r + v_l)}} \right]^2 = 1 \quad (138)$$

Отношение его полуосей определяется, как и в случае фронта симметричной плоскости, только отношением скорости зародышеобразования и средней скорости заполнения слоя.

$$R = \sqrt{2}b \sqrt{\frac{i}{(v_r + v_l)/2}};$$

$$R = \sqrt{2}b \sqrt{\frac{i}{(v_r + v_l)/2}} = 2 \frac{b}{l_0} \sqrt{\frac{il_0^2}{(v_r + v_l)}} \quad (139)$$

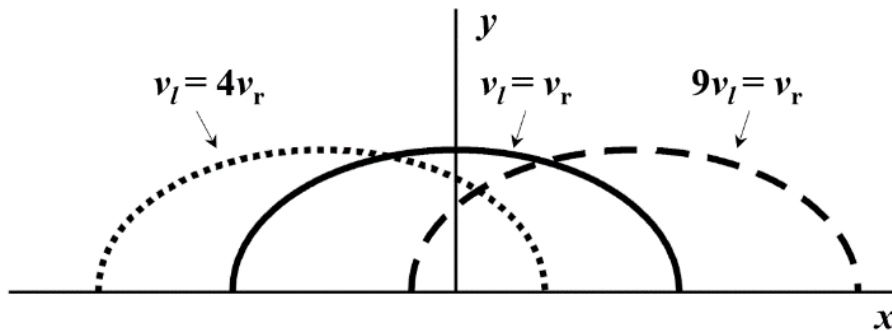


Рисунок 94. Фронты роста на простой квадратной решетке, рассчитанные согласно (138), для различных отношений v_l/v_r при значениях безразмерных параметров $il_0^2/(v_r + v_l) = 0.10$, $v_{cp} = 10$ мкм/с.

Сравнивая выражение (126) и формулы (139), видно, что при одинаковой средней скорости распространения ступеней кривизна фронта роста симметричной и несимметричной плоскостей будет одинаковой. Таким образом, единственное различие между соответствующими решениями (125) и (139) заключается в сдвиге центра эллипса в направлении большего вектора скорости распространения ступени (см. рис. 94). Отметим, что подкоренное выражение во втором равенстве (139) представляет собой безразмерное отношение скорости зародышеобразования к скорости распространения ступеней – в единицу времени ступени распространяются на $(v_r + v_l)$ в результате присоединения $(v_r + v_l)/l_0$ цепей; в то же время произойдет

образование il_0 новых зародышей. Таким образом, форма фронта роста определяется двумя безразмерными параметрами – $il_0^2/(v_r + v_l)$ (кривизна фронта роста) и v_l/v_r (положение центра эллипса, определяющего фронт роста).

Отметим, что мы получили уравнение (138), пренебрегая неэллиптическим отклонением и, в частности, краевым эффектом. Однако для построения реального кристалла, в котором рост кристаллической грани всегда ограничен ростом другой грани, необходимо тщательно исследовать влияние края субстрата на форму фронта роста. Рассмотрим более простой случай роста симметричной плоскости. Мансфилд [355] пренебрег неэллиптическим отклонением, не исследуя пределы применимости такого упрощения. Поинт и Виллерс [357], используя другой метод решения системы уравнений (121) с краевыми условиями (124), показали, что, действительно, кристалл растет неаффинно и исследовали зависимость неэллиптического отклонения от соотношения h и v во времени. Оказалось, что неэллиптическое отклонение уменьшается с течением времени, однако приведенные расчеты относятся к кристаллам, имеющим линейные размеры не более десятой доли микрона. Строго говоря, протяженность фронта роста в них очень мала и содержит небольшое количество посадочных мест для присоединяющихся молекул, поэтому континуальный подход неприменим и система дифференциальных уравнений (121) не имеет смысла. Таким образом, до настоящего времени теоретическое исследование краевого эффекта для фронта роста симметричной плоскости является весьма актуальным.

На рис. 95 показана левая часть фронта, полученная при подстановке в выражение (135a) подынтегрального выражения (136), то есть с учетом краевого эффекта, в разные моменты времени. Были использованы значения кинетических параметров кристаллизации, характерные для роста монокристаллов длинных алканов из раствора в октакозане: $v = 0.3$ мкм/с, $il_0^2/(v_r + v_l) = 0.25$, и $h = 0.8 v$. Для сравнения показана эллиптическая форма роста, предсказанная без учета краевых эффектов (в (135) использовано

подынтегральное выражение (137)). Видно, что уже для кристаллов размером 0.1 мкм неэллиптические отклонения фактически не наблюдаемы, и для любых практических расчетов можно пренебречь неэллиптическими отклонениями и использовать для асимметричного фронта роста выражение (138). Этот факт чрезвычайно важен для моделирования формы полимерных монокристаллов.

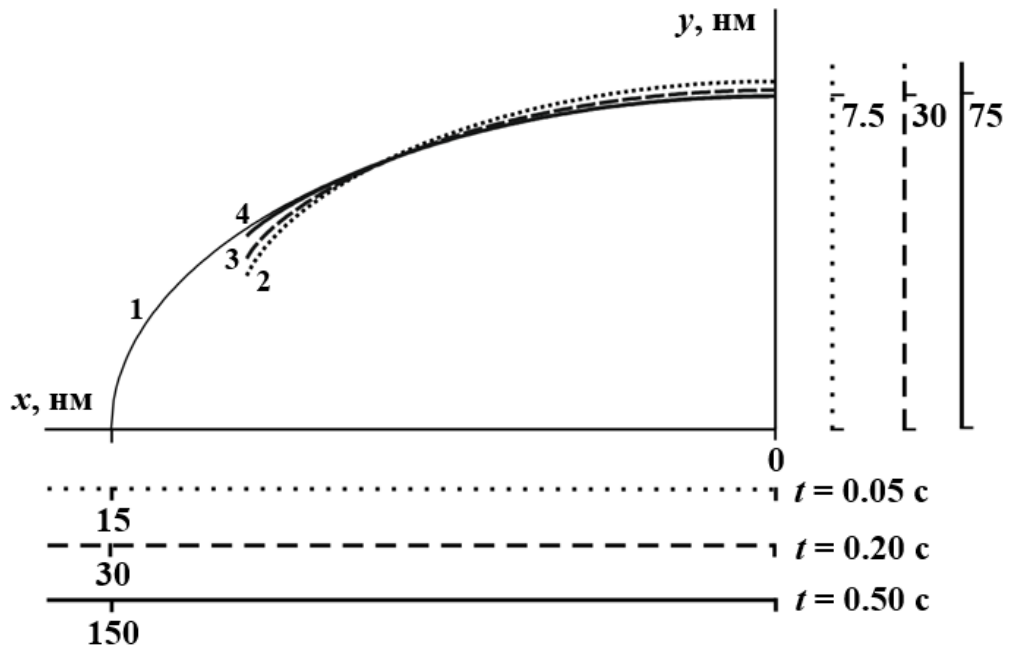


Рисунок 95. Фронты роста, рассчитанные согласно уравнению (135а): 1) без учета неэллиптических отклонений, 2), 3), 4) с учетом неэллиптических отклонений при $h = 0.8v$, и $t = 0.05$ с, 0.2 с и 0.5 с соответственно. При расчете использованы значения безразмерных параметров $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.25$, $v = 0.3$ мкм/с.

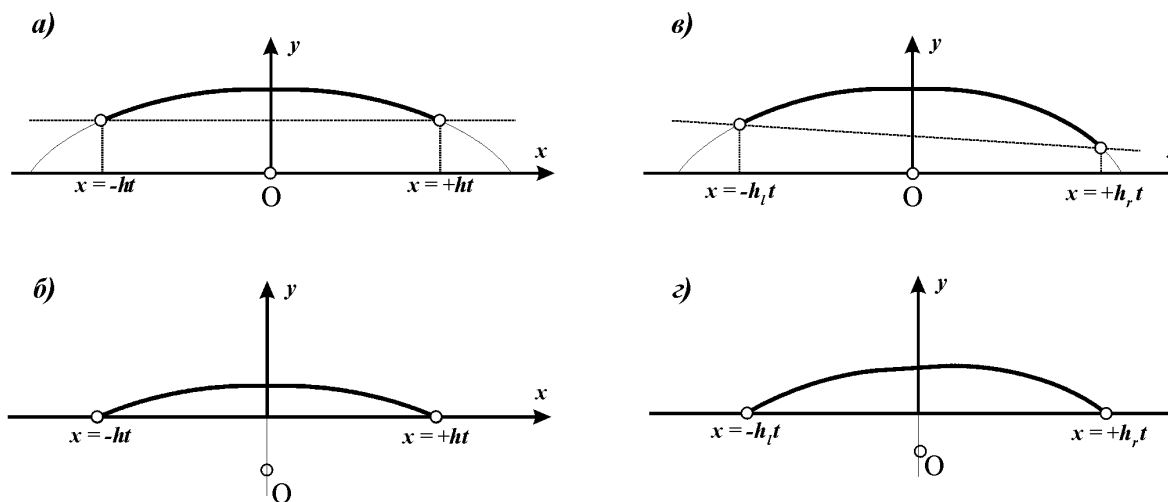


Рисунок 96. Схема расчета фронта роста при $h < v$: а) и б) симметричной плоскости; в) и г) – асимметричной (при $v_l = v_r = v$). В случаях а) и в) интегрирование проводилось в пределах $(-v; +v)$, в случаях б) и г) – в пределах $(-h_l; +h_r)$. При построении использовали значения $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.2$; $h = h_l = 0.7v$; $h_r = 0.9v$. Центр роста – точка O .

Рассмотрим, например, нижний и верхний пределы интегрирования в выражениях (138). Как уже было показано выше, если $h < v$, фронт роста существует между точками $x_l = -h_l t$ и $x_r = +h_r t$. Однако, использование x_l , как нижнего предела в (135a), и x_r , как верхнего предела в (135б), означало бы, что суммирование ступеней начинается от этих точек, и, соответственно, $y(x_r) = y(x_l) = 0$; при этом центр роста кристалла, лежащий на плоскости отсчета более не лежит в центре координат (рис. 96). Для асимметричной плоскости разница h_r и h_l обусловит не только смещение плоскости отсчета, но также и ее наклон, что приводит к существенному усложнению реконструкции формы полимерного монокристалла. Так как неэллиптические отклонения незначительны в реальных кристаллах, кривизна поверхности фронта в некоторой точке x зависит только от зародышей, формирующихся в малой окрестности этой точки. Поэтому было принято решение проводить интегрирование, используя весь промежуток между $x = -v_l t$ и $x = v_r t$: неважно, существует ли фронт роста между точками $-v_l t$ и $-h_l t$, а также между точками $+h_r t$ и $+v_r t$, его рассчитанная форма не изменяется между $x_l = -h_l t$ и $x_r = +h_r t$.

5.4. Расчет формы полимерных монокристаллов

Рассмотрим ромбовидный кристалл ПЭ, ограниченный четырьмя плоскостями $\{110\}$. Такие кристаллы получали из растворов ПЭ при сравнительно низких температурах кристаллизации. При повышении температуры кристаллизации появляются усеченные ромбовидные кристаллы за счет роста плоскостей $\{100\}$, которые становятся более искривленными. Исследование кривизны плоскостей $\{110\}$ при малых переохлаждениях не представляется возможным, поскольку эти плоскости представляют собой лишь очень малые отрезки, едва заметные на микрофотографиях кристаллов. Интересно, что при исследовании длинных алканов ромбовидные кристаллы были, наоборот, обнаружены при самых малых переохлаждениях в условиях формирования кристаллов с выпрямленными цепями ($C_{198}H_{398}$ при $108^\circ C$ и $C_{162}H_{326}$ при $105^\circ C$) [363]. При использовании ароматических растворителей, таких, как 1-фенилдекан и метилантрацен, были получены ромбовидные

кристаллы, ограниченные искривленными гранями $\{110\}$ [364,365]. Как уже было отмечено во введении, позднее аналогичные кристаллы были обнаружены для α -формы ПВДФ [366,367].

Полученные выше уравнения роста асимметричной плоскости будут использованы для расчета полной формы полимерного монокристалла. На рис. 91а показан нормальный ромбовидный кристалл полиэтилена. Четыре плоскости семейства $\{110\}$ растут из общего центра O . Следы их плоскостей отсчета (осей x в уравнении (138)) показаны пунктирными линиями, проходящими через центр. Если отношение скорости зародышеобразования к скорости распространения ступеней невелико, формируются плоские грани кристаллов, параллельные плоскостям отсчета и пересекающиеся друг с другом под углами $\varphi = 67.3^\circ$ и $2\gamma = 112.7^\circ$.

Если отношение $il_0^2/(v_r+v_l)$ увеличивается, фронт роста каждой грани искривляется и более не параллелен плоскости отсчета (рис. 97). Так как краевыми эффектами можно пренебречь, пересечение граней определяет форму монокристаллов. Рост плоскостей кристалла аффинен, поэтому и рост целого кристалла аффинен. Таким образом, так как форма фронта роста грани определяется двумя безразмерными параметрами, $il_0^2/(v_r+v_l)$ и v_l/v_r , то и форма монокристалла определяется этими параметрами.

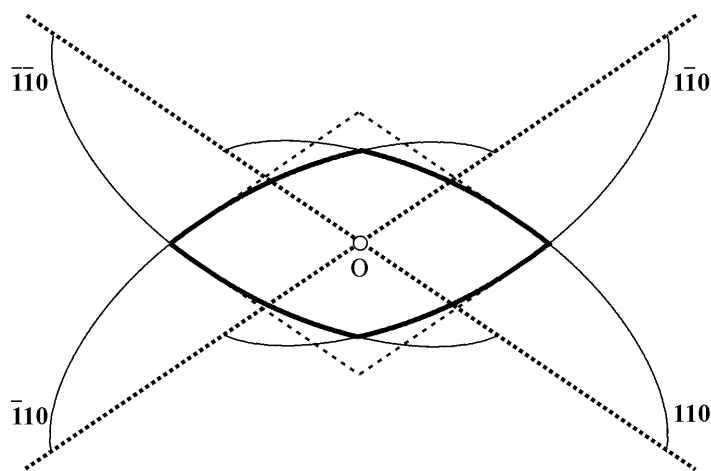


Рисунок 97. Схема построения формы ромбовидного монокристалла ПЭ или длинных алканов с искривленными гранями $\{110\}$. Пунктирные линии – следы перпендикулярных рисунку плоскостей отсчета (оси x) для фронтов роста. При построении использовали значения $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.10$; $v_l/v_r = 4$. Центр роста – точка O .

Отметим, что выражения (125) и (138) справедливы только для простой квадратной ячейки. Для переноса решения (138) на центрированную орторомбическую решетку, характерную для ПЭ, длинных алканов, α -формы ПВДФ, и ряда других важных полимеров, необходимо применить преобразование, использованное Годой [356] для фронта роста симметричных поверхностей, однако с учетом разницы скоростей распространения ступеней вправо и влево:

$$x_{ob} = x_s - \left[d_{110} \sqrt{i(v_r + v_l)} - y_{ob} \right] \operatorname{ctg} \phi \quad \text{при} \quad x < \frac{v_r - v_l}{2}$$

$$x_{ob} = x_s + \left[d_{110} \sqrt{i(v_r + v_l)} - y_{ob} \right] \operatorname{ctg} \gamma \quad \text{при} \quad x \geq \frac{v_r - v_l}{2}$$

$$y_{ob} = \frac{d_{110}}{l_0} y_s$$

(140)

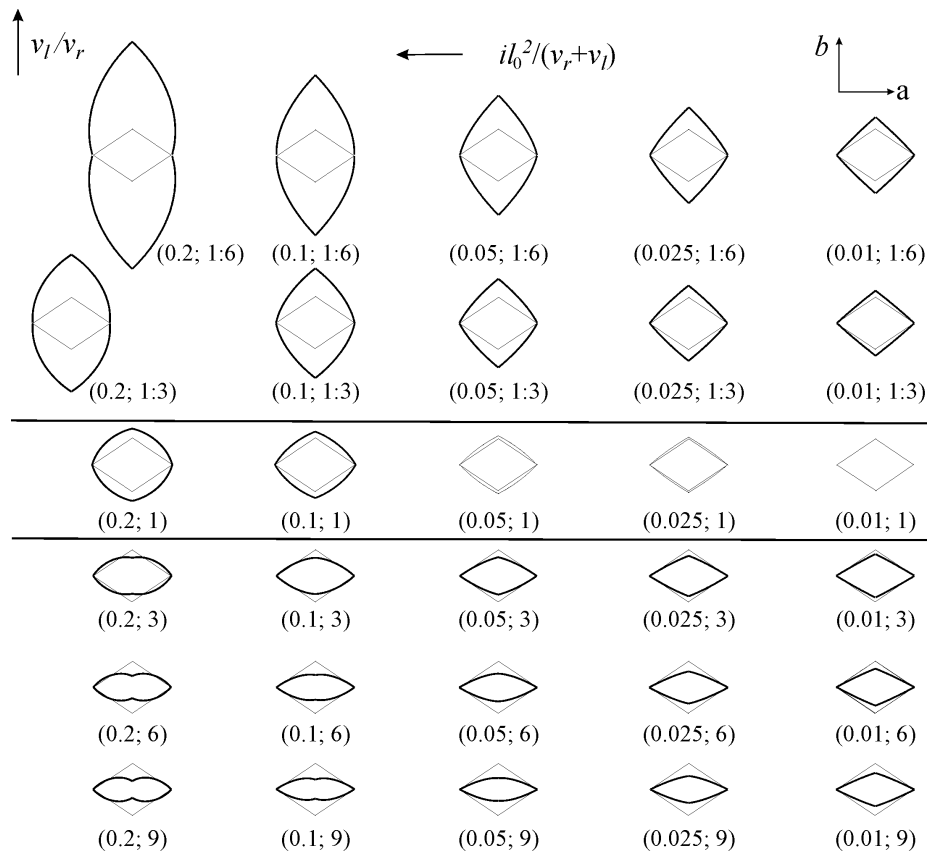


Рисунок 98. Ряд сконструированных форм ромбовидных монокристаллов ПЭ, ограниченных гранями $\{110\}$. Ось a горизонтальна, ось b вертикальна. Монокристаллы в колонках имеют одинаковое безразмерное отношение $il_0^2/(v_r+v_l)$, монокристаллы в рядах – одинаковое отношение v_l/v_r . Под каждой формой показаны параметры формирования граней в формате $(il_0^2/(v_r+v_l); v_l/v_r)$. Для сравнения показаны ромбовидные кристаллы с плоскими гранями, имеющие такую же длину вдоль большой диагонали.

На рис. 98 показана небольшая часть форм монокристаллов ПЭ и длинных алканов, построенных согласно методике, описанной выше, в предположении, что ромбовидный кристалл не усечен плоскостями $\{100\}$. Для сравнения на каждом рисунке показан классический ромбовидный кристалл ПЭ, имеющий ось a такой же длины. Как уже было показано ранее, увеличение отношения $il_0^2/(v_r+v_l)$ приводит к увеличению кривизны растущих плоскостей. В то же время, чем выше отношение v_l/v_r , тем более вытянут монокристалл вдоль оси a .

Важно иметь в виду, что из-за пересечения фронта роста другими растущими плоскостями, только часть каждого растущего фронта дает вклад в рассчитанную форму монокристалла, поэтому кривизна отдельного фронта не всегда соответствует кривизне видимых кристаллических плоскостей. Поэтому при средних значениях отношения $il_0^2/(v_r+v_l)$ кривизна плоскостей кристалла практически незаметна, однако они существенно наклонены относительно плоскости отсчета, что приводит к пересечению плоскостей под некристаллографическими углами. Этот факт хорошо подтверждают экспериментальные температурные зависимости величины острого угла ромбовидного монокристалла при кристаллизации в 1-фенилдекане и метилантрацене.

Кривизна видимых граней $\{110\}$ асимметрична: если $v_l > v_r$, грани при остром угле ромбовидного кристалла искривлены существенно меньше, чем при тупом угле (как в ПЭ, длинных алканах или ПВДФ), если же $v_l < v_r$, то искривление граней заметнее при остром угле (как в ПЭО, см. ниже).

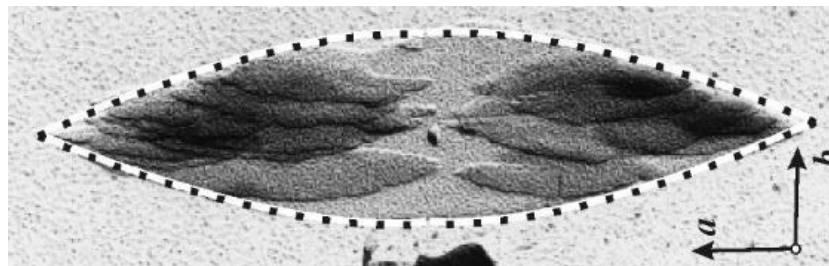


Рисунок 99. Электронная микрофотография монокристалла α -формы ПВДФ, выращенного из расплава [367], и совпадающая с ним теоретически построенная форма. Параметры формирования граней: $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.041$; $v_l/v_r = 9.5$.

Обратим внимание на левый нижний угол рис. 98: монокристаллы, построенные при высоких значениях как $il_0^2/(v_r+v_l)$, так и v_l/v_r . В них грани {110} пересекаются под отрицательным углом друг к другу. Наблюдение подобных реальных кристаллов маловероятно, так как полость может быть заполнена другими кристаллическими плоскостями. Кроме того, условия их формирования также очень необычны – как было показано выше, высокие значения отношения v_l/v_r встречаются при самых малых переохлаждениях, когда скорость зародышеобразования очень мала и, соответственно, отношение $il_0^2/(v_r+v_l)$ невелико. Однако пример, иллюстрирующий наши теоретические предсказания, приведен на рис. 99, на котором показаны электронная микрофотография монокристалла α -формы ПВДФ, выращенного из расплава [367], и хорошо совпадающая с ней теоретически рассчитанная форма.

5.5. Определение кинетических параметров кристаллизации с использованием рассчитанных форм монокристаллов

Важным следствием предложенного нами подхода является прямая возможность определения безразмерных кинетических параметров кристаллизации путем визуального сравнения экспериментально полученных форм монокристаллов с рассчитанными теоретически. Отметим основную сложность при практическом применении метода.

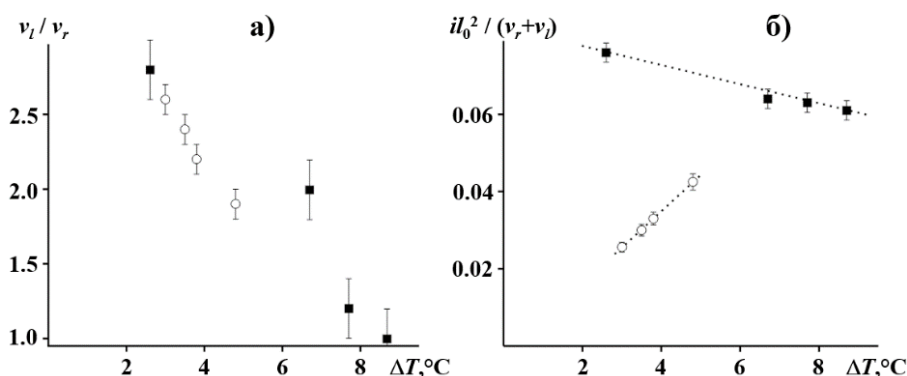


Рисунок. 100. Температурные зависимости безразмерных параметров кристаллизации для алкана $C_{198}H_{398}$, кристаллизованного из 2% раствора в метилантрацене (белые круги) и алкана $C_{162}H_{326}$, кристаллизованного из 1% раствора в 1-фенилдекане (черные квадраты). а) отношение скоростей движения ступеней влево и вправо v_l/v_r ; б) отношение скорости зародышеобразования к средней скорости движения ступеней $il_0^2/(v_r+v_l)$.

Форма растущего фронта асимметричной плоскости и, соответственно, монокристалла, ограниченного такими плоскостями, определяется двумя управляющими параметрами, поэтому существует целый набор их комбинаций, удовлетворительно описывающих экспериментальные микрофотографии монокристаллов. Таким образом, лишь использование исследования кристаллизации в широком температурном интервале делает результаты самосогласованными.

На рис. 100 показаны температурные зависимости безразмерных параметров для кристаллизации длинных алканов из растворов в метилантрацене и 1-фенилдекане. Видно, что растворитель оказывает большое влияние на значения и характер изменения кинетических параметров кристаллизации. Отношение v_l / v_r убывает при увеличении переохлаждения, принимая величину $v_l / v_r = 1$ при $\Delta T = 8^\circ\text{C}$.

Полученные результаты хорошо совпадают с предсказаниями теории кристаллизации. Разница между скоростями движения правых и левых ступеней существенна лишь при малых переохлаждениях, и падает с увеличением переохлаждения, так как при температуре растворения кристаллов в растворе (или температуре плавления) скорости присоединения новой молекулы к кристаллу и отделения молекулы из кристалла совпадают. Таким образом, даже небольшая разница в значении кинетических параметров для правой и левой плоскостей будет существенно влиять на кристаллизацию полимера. Скорость отделения молекулы из кристалла определяется ее энергией присоединения. Можно показать, что работа присоединения молекулы справа и слева к двумерному зародышу на плоскости $\{110\}$ одинакова, поэтому и средняя скорость отделения тоже одинакова. Таким образом, разница скоростей движения ступеней вправо и влево определяется разницей в скоростях присоединения молекулы к кристаллу, возможно из-за стерических различий неэквивалентных ниш (рис. 93б).

Отметим разный ход температурной зависимости отношения $il_0^2 / (v_r + v_l)$ для монокристаллов алканов, выращенных из растворов в метилантрацене и 1-

фенилдекане. Это отношение стремится к нулю при приближении к температуре плавления (растворения) в интервале малых переохлаждений: энергия формирования зародыша выше, чем энергия присоединения молекулы к существующему зародышу, поэтому при самых малых переохлаждениях распространение ступеней возможно, а зародышеобразование – нет, и $il_0^2/(v_r+v_l) \rightarrow 0$. Таким образом, ход температурной зависимости отношения $il_0^2/(v_r+v_l)$ для алкана $C_{198}H_{398}$ в метилантрацене не противоречит теории кристаллизации, а алкана $C_{162}H_{326}$ – требует дополнительного объяснения.

Исследования кристаллизации большого набора алканов [363,365] показали, что отношение $ib_0^2/2v$ для граней $\{100\}$ проходит через максимум при росте переохлаждения от температуры плавления (растворения) кристаллов с выпрямленными цепями до температуры плавления (растворения) односкладчатых кристаллов. Аналогичный максимум наблюдали и при кристаллизации односкладчатых кристаллов. Его положение различно для разных алканов и растворителей, и обусловлено эффектом самоотравления (*self-poisoning*).

Можно ожидать, что и для граней $\{110\}$ этот эффект приводит к максимуму температурной зависимости отношения $il_0^2/(v_r+v_l)$, и для алкана $C_{162}H_{326}$ в 1-фенилдекане он имеет место при $\Delta T < 2.5^\circ\text{C}$.

Если при наблюдении кристаллизации были измерены скорости роста кристаллитов в направлениях видимых кристаллографических плоскостей, из двух известных безразмерных параметров можно также непосредственно определить кинетические параметры кристаллизации: скорости зародышеобразования и распространения ступеней в различных направлениях. Такая работа была проделана для монокристаллов ПЭО (показатель полидисперсности близок к единице), полученных из расплава.

5.6. Моделирование формы монокристаллов полиэтиленоксида и определение кинетических параметров кристаллизации

Форма монокристаллов полиэтиленоксида, полученных кристаллизацией расплава с достаточно узким молекулярно-массовым распределением, подробно описана Ковачем в ряде работ [368,369,378]. Они характеризуются орторомбической кристаллической решеткой, ограничены обычно двумя наборами граней. Один из них – две грани $\{100\}$ (рис. 101). Однако однозначное индицирование четырех оставшихся плоскостей представляет собой определенные трудности, поскольку угол, образованный этими гранями друг с другом, а также с гранями $\{100\}$, существенно зависит от условий роста монокристаллов ПЭО. Некоторые авторы, например, предполагали, что четыре рассматриваемые плоскости имеют индексы (140) [368,370]. Такое предположение выглядит весьма сомнительным, поскольку плоскости складывания в монокристаллах ПЭО – $\{100\}$ и $\{120\}$. Соответственно, свободная энергия образования плоскости (120) значительно выше, чем (140) , а скорость роста – ниже (напомним, что монокристаллы ограничены теми гранями, для которых скорость роста минимальна). Отметим также, что монокристаллы ПЭО, выращенные из разбавленных растворов полимера, всегда ограничены гранями $\{100\}$ и $\{120\}$ [379].

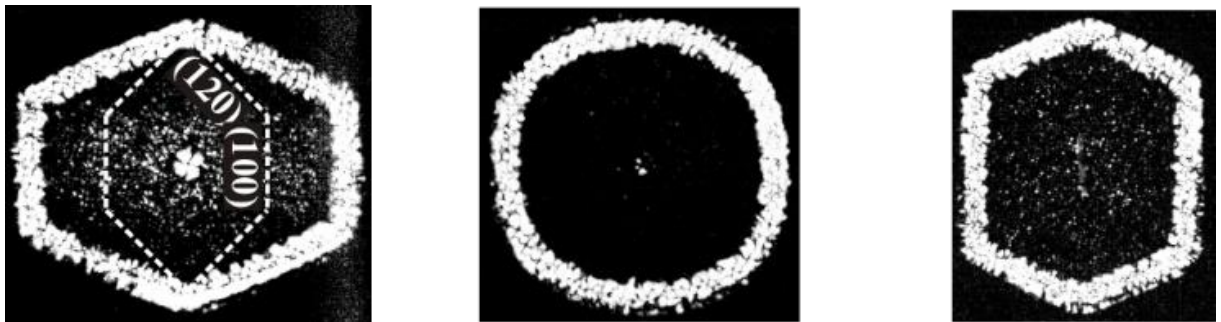


Рисунок 101. Характерная форма монокристаллов, выращенных из расплавов узких фракций ПЭО при различных переохлаждениях.

Задачей настоящей работы является теоретическое моделирование формы монокристаллов ПЭО, полученных кристаллизацией из расплава и ограниченных гранями $\{100\}$ и $\{120\}$, на основе разработанного нами

подхода. Исследование формы монокристаллов, выращенных при различных температурах, позволяет также определить фундаментальные параметры кристаллизации: безразмерное отношение скорости вторичного гомогенного инициирования зародышей и средней скорости распространения зародышей вдоль плоскости кристаллизации, а также отношение скоростей распространения зародышей вправо и влево. Кроме того, из известной макроскопической скорости роста монокристаллов возможно определить абсолютные значения скорости вторичного гомогенного инициирования зародышей и скоростей распространения зародышей вдоль плоскости роста.

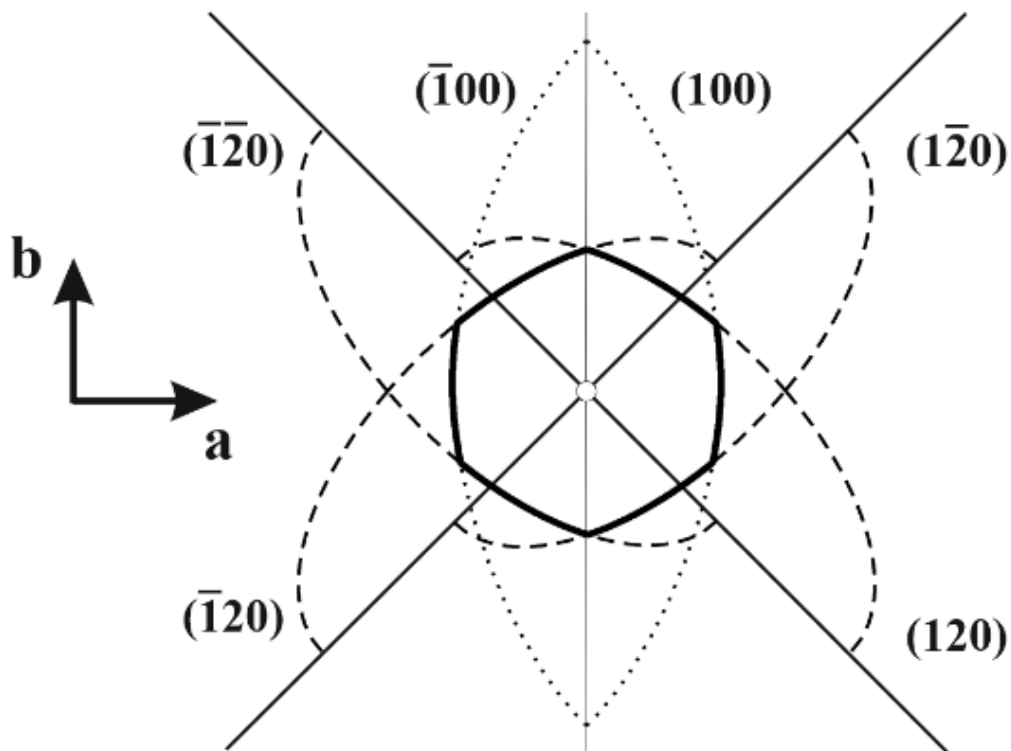


Рисунок 102. Реконструкция формы монокристаллов ПЭО. Пунктирные линии: фронт роста граней $\{100\}$, полученный из уравнения Мэнсфилда для орторомбической решетки ПЭО при значении параметра $ib_0^2/2v = 0.1$, штрих-пунктирные – фронты роста граней $\{120\}$, рассчитанные из уравнений (138) и (140) при значениях безразмерных параметров $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.1$ и $v_r/v_l = 2$. Жирная сплошная линия описывает результирующую форму монокристалла. Показаны также плоскости отсчета для фронтов роста.

На рис. 102 представлена схема роста такого монокристалла. Рост начинается с небольшого зародыша – центра кристаллизации. Наблюдаемые кристаллографические плоскости показаны узкими сплошными линиями. Если грани роста остаются плоскими и не искривляются, то в каждый момент времени они параллельны той или иной линии. Для значительно

искривленных граней роста можно считать отмеченные на рисунке плоскости плоскостями отсчета. Ограничение каждой плоскости определяется пересечением с другой гранью. Как было показано нами выше, форма грани роста не искажается при встрече с другой гранью при линейных размерах грани, превышающих 0.1 мкм. То есть, рост всех монокристаллов, наблюдаемых в оптический микроскоп, происходит аффинно. Таким образом, реконструкция формы монокристалла ПЭО включает в себя следующие этапы:

1. Расчет формы эллипса Мэнсфилда для грани $\{100\}$, адаптированного к кристаллической решетке ПЭО, с использованием безразмерного параметра $il_0^2/2v$ – отношения скорости вторичного гомогенного зародышеобразования на симметричной плоскости роста к скорости распространения зародыша вдоль нее.
2. Расчет формы асимметричных граней роста $\{120\}$ с использованием формул (138) и (140) и двух безразмерных параметров:
 - а) отношения скорости вторичного гомогенного зародышеобразования на асимметричной плоскости роста к средней скорости распространения зародыша вдоль нее;
 - б) отношения скоростей распространения зародышей вправо и влево.
3. Расположение рассчитанных фронтов роста вдоль плоскостей отсчета
4. Определение полной формы монокристалла пересечением фронтов роста друг с другом.

В случае монокристаллов ПЭО [374,380], обладающих орторомбической решеткой с параметрами $a = 6.56 \text{ \AA}$; $b_0 = 13.04 \text{ \AA}$, высота ступени на плоскости роста $\{120\}$ равна $b = d_{120}$, и совпадает с l_0 (рис. 103). Более того, $\varphi = \gamma = 90^\circ$, поэтому дополнительная коррекция согласно системе уравнений (140) не является необходимой. Для симметричных плоскостей роста $\{100\}$, $l_0 = b_0/2$ и $b = a_0/2$, $\varphi = \gamma = 45^\circ$.

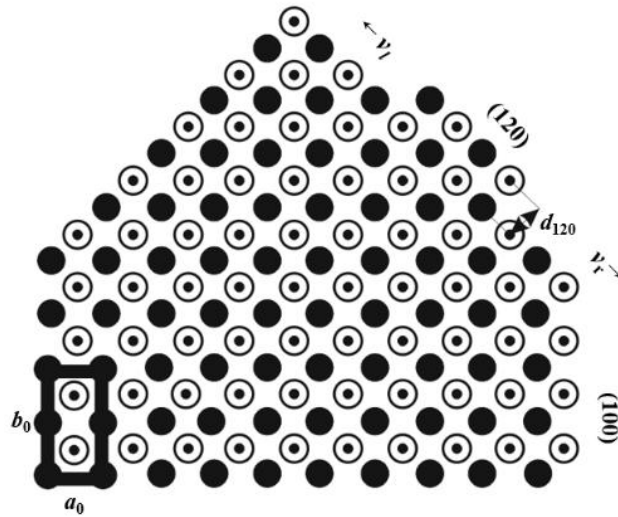


Рисунок 103. Новый молекулярный слой на плоскости роста (120) (вид вдоль направления цепей ПЭО). Показана кристаллическая ячейка ПЭО. Различные символы соответствуют правым и левым спиральям. a_0 , b_0 – параметры кристаллической решетки ПЭО, d_{120} – высота ступени зародыша на плоскости роста (120), v_r и v_l скорости распространения зародыша вправо и влево соответственно.

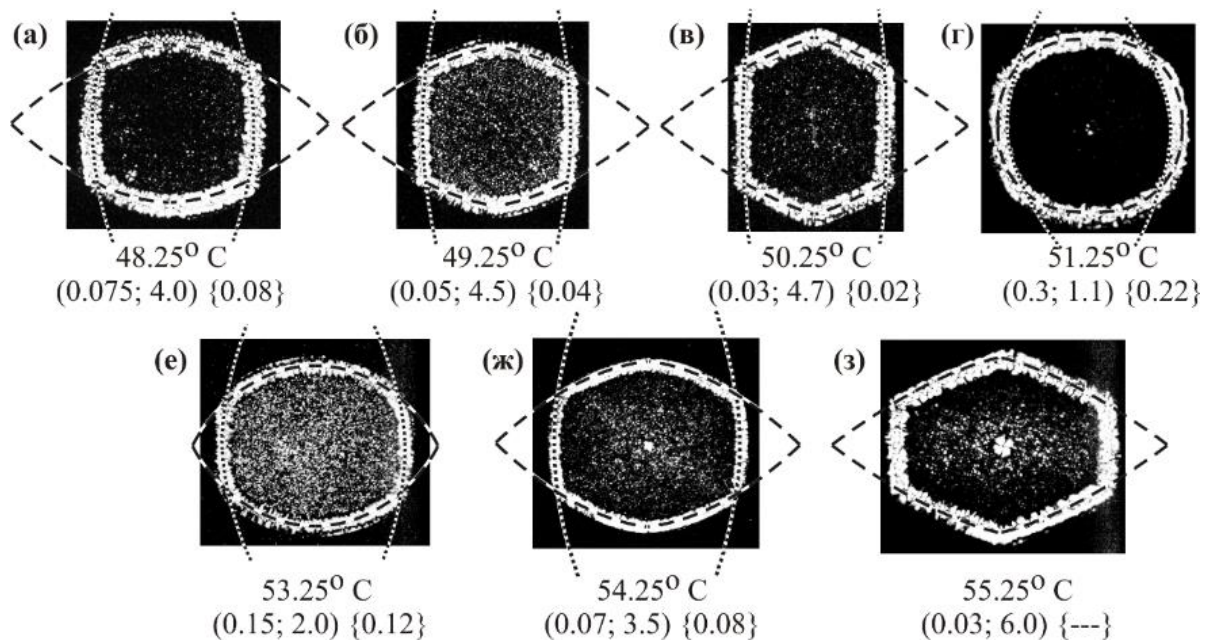


Рисунок 104. Оптические микрофотографии монокристаллов ПЭО ($M_w = 3050$, $M_w / M_n = 1.02$, гидроксильные концевые группы) [379] а также результаты их теоретической реконструкции. Эллипс Мэнсфилда для фронта роста грани {100} показан пунктиром, штрих-пунктиром показан суммарный фронт роста граней {120}. Под каждой микрофотографией показаны кинетические параметры роста в следующем формате: $t^\circ\text{C}$ ($il_0^2/(v_r+v_l)$; v_r / v_l) для грани {120}; $\{ib_0^2/2v\}$ для грани {100}.

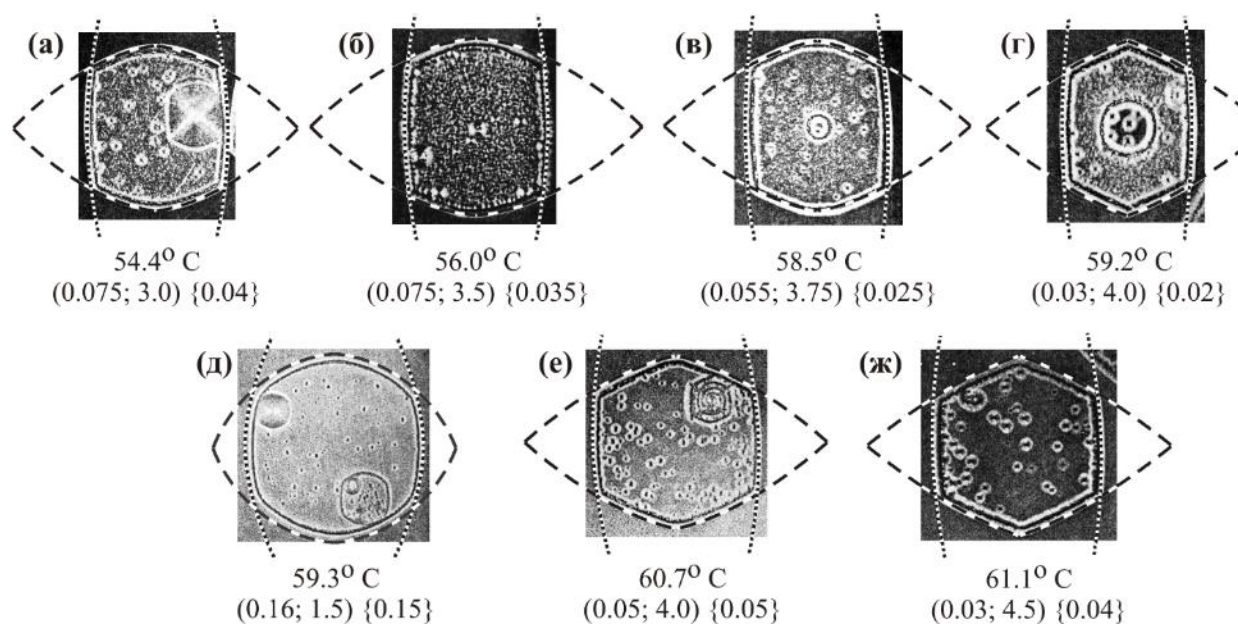


Рисунок 105. Оптические микрофотографии монокристаллов ПЭО ($M_w = 6300$, $M_w/M_n = 1.055$, гидроксильные концевые группы) [368] а также результаты их теоретической реконструкции. Дополнительные построения и обозначения – такие же, как и для рис. 104.

Отметим, что полная форма монокристалла, показанная на рис. 102 сплошной жирной линией, определяется четырьмя безразмерными параметрами, три из которых описаны в пунктах 1) и 2). Четвертый параметр - отношение макроскопической скорости роста граней $\{120\}$ и $\{100\}$ G_{120}/G_{100} .

Для проверки разработанного подхода и сравнения реальной формы монокристаллов с результатами их теоретической реконструкции, мы использовали микрофотографии монокристаллов узких фракций полиэтиленоксида различной молекулярной массы: $M_w = 3050$, $M_w/M_n = 1.02$ [370], и $M_w = 6300$, полидисперсность $M_w/M_n = 1.055$ [368], полученных при различных температурах (рис. 104 и 105 соответственно). Для каждой фракции можно выделить два типа монокристаллов ПЭО. При температурах, меньших, чем температура кристаллизации, но более высоких, чем температура перехода между режимами кристаллизации T_1 (50.7°C для $M_w = 3050$ и 59.2°C для $M_w = 3050$), наблюдаются кристаллы с выпрямленными цепями, а при $T < T_1$ – с цепями, сложенными вдвое.

Видно, что для всех монокристаллов ПЭО обнаруживается отличное совпадение наблюдаемой формы монокристалла с результатами ее моделирования. При небольших переохлаждениях искривление граней $\{100\}$ и $\{120\}$ проявляется больше (рис. 104г, рис. 104д, рис. 104д), а монокристаллы имеют почти круглую форму. При понижении температуры относительно температуры перехода грани становятся более плоскими, а наблюдаемый угол между плоскостями семейства $\{120\}$ приближается к кристаллографическому значению. Более того, нам удалось добиться хорошей самосогласованности полученных результатов. На рис. 106 представлены температурные

зависимости безразмерных параметров кристаллизации $il_0^2/(v_r+v_l)$ и v_r/v_l , полученных для двух узких фракций ПЭО. Видно, что, как и в случае кристаллизации длинных алканов, отношение $il_0^2/(v_r+v_l)$ растет с понижением температуры, и резко падает при переходе между режимами кристаллизации.

На рис. 106 б каждый график состоит из двух линейных частей, разрыв между ними соответствует изменению режима кристаллизации от монокристаллов с выпрямленными цепями при малых переохлаждениях к монокристаллам со сложенными цепями при более низких температурах. Разница в скоростях распространения зародышей вправо и влево становится значительной лишь при температурах, чуть ниже, чем температура перехода. Это явление получило подробное объяснение в наших работах [365,381]. Разница между скоростями движения правых и левых ступеней существенна лишь при малых переохлаждениях, и падает с увеличением переохлаждения, так как при температуре растворения кристаллов в растворе (или температуре плавления) скорости присоединения новой молекулы к кристаллу и отделения молекулы из кристалла совпадают. Таким образом, даже небольшая разница в значении кинетических параметров для правой и левой плоскостей будет существенно влиять на кристаллизацию полимера.

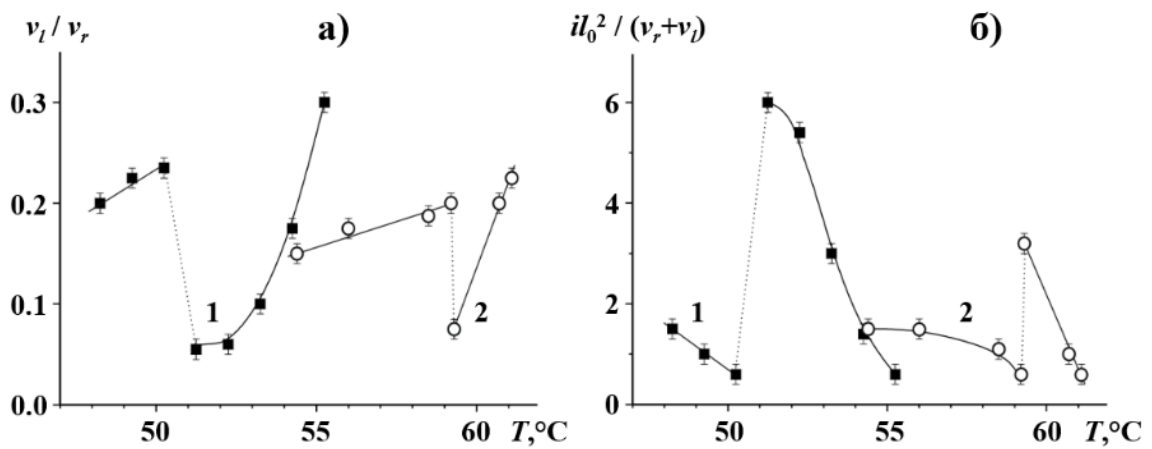


Рисунок 106. Температурные зависимости безразмерных параметров кристаллизации монокристаллов ПЭО, показанных на рис. 104 и 105: v_r/v_l (а); $il_0^2/(v_r+v_l)$ (б). (1): $M_w = 3050$, $M_w/M_n = 1.02$ [370], (2): $M_w = 6300$, $M_w/M_n = 1.055$ [368]. Пунктирные линии соответствуют изменению режима складывания.

При самых высоких температурах большие значения отношения скоростей v_r/v_l и, одновременно, низкие значения скорости зародышеобразования, приводят к формированию плоских граней роста $\{120\}$, которые, однако, встречаются друг с другом под углами, значительно отличающимися от кристаллографических углов. При уменьшении температуры кристаллизации увеличение значений параметра $il_0^2/(v_r+v_l)$ и

одновременное уменьшение отношения v_r/v_l определяют формирование существенно более искривленных граней, поэтому при температурах, лишь немного превышающих температуру перехода между режимами кристаллизации монокристаллы приобретают округлую форму.

Используя полученные значения безразмерных параметров, а также температурные зависимости макроскопической скорости роста монокристаллов ПЭО (рис. 13 из [368] и рис. 1а из [370]), можно получить также абсолютные значения скорости вторичного гомогенного зародышеобразования (рис. 107).

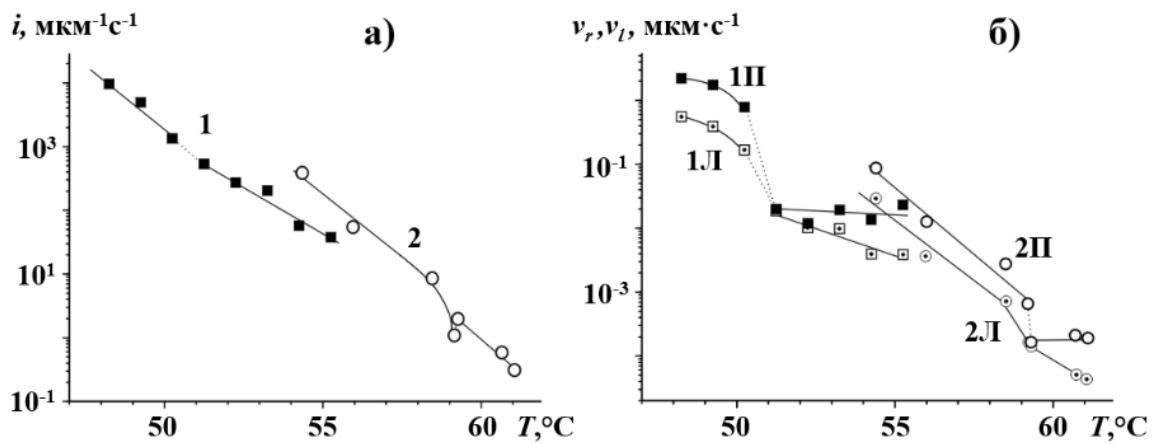


Рисунок 107. Температурные зависимости параметров кристаллизации монокристаллов ПЭО, показанных на рис. 104 и 105: скорость инициирования вторичных гомогенных зародышей (а), скорость распространения зародышей вдоль плоскости роста (б); $M_w = 3050$, $M_w/M_n = 1.02$ [370] (1), $M_w = 6300$, $M_w/M_n = 1.055$ [368] (2). Пунктирные линии соответствуют изменению режима складывания. На графике б) буква П соответствует скорости распространения ступеней вправо v_r , буква Л – скорости распространения ступеней влево v_l .

Полученные результаты хорошо согласуются с современными представлениями о кристаллизации полимеров из расплава. Вблизи температуры перехода скорость распространения ступеней на плоскости роста $\{120\}$ уменьшается значительно сильнее по сравнению со скоростью вторичного зародышеобразования, которая растет фактически линейно с ростом переохлаждения, и имеет очень острый минимум при температуре перехода. Этот минимум хорошо виден на рис. 107а. Важно отметить, что полученные закономерности основаны лишь на ограниченном количестве экспериментально наблюдаемых монокристаллов. В связи с этим на рис. 107 б не наблюдаются уменьшения скорости распространения ступеней при

приближении справа к температуре перехода между режимами кристаллизации. Наблюдаемые эффекты связаны с обнаруженным ранее [365] явлением блокирования поверхности роста участками цепей, которые обладают недостаточно длиной (не являются термодинамически стабильными), однако время их жизни на поверхности сравнительно велико. При увеличении переохлаждения количество таких цепей возрастает, а скорость кристаллизации, соответственно, уменьшается.

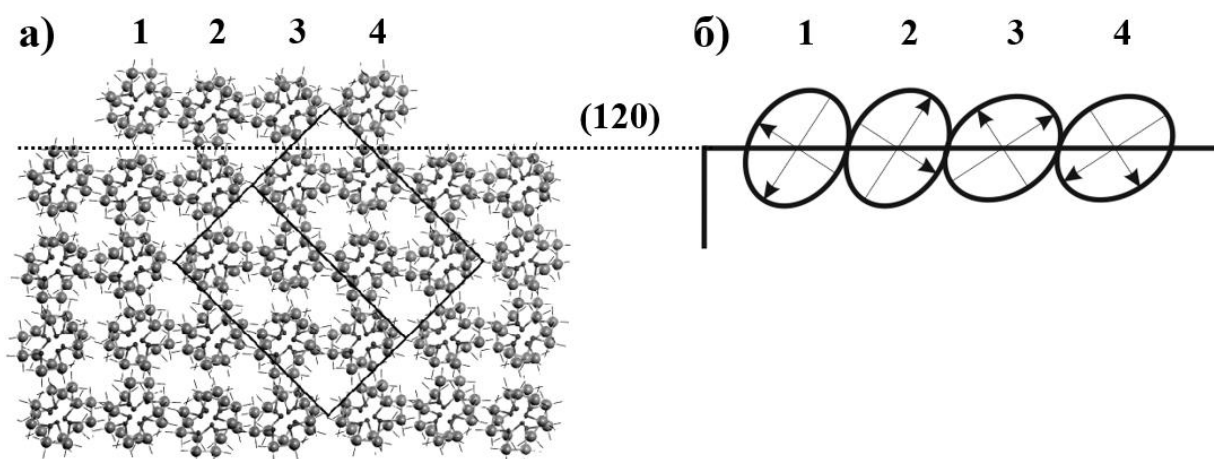


Рисунок 108. Плоскость роста (120) монокристалла ПЭО, вид вдоль цепей полимера. а) результаты молекулярного моделирования с помощью программного пакета *Cerius-2* (поле *Open Force*). Жирными линиями показана орторомбическая кристаллическая ячейка ПЭО; б) Схематическое изображение четырех последовательных молекул 1-4 в растущем слое на плоскости $\{120\}$ в виде эллипсоидов инерции. Стрелками показаны направления главных осей соответствующих каждой молекуле тензоров инерции.

Исследуем важный вопрос, который касается физического смысла предложенных нами уравнений – почему скорости распространения ступеней могут быть разными для правых и левых сторон зародыша? Скорость движения ступени зародыша определяется разницей в средней скорости присоединения новых участков полимерных цепей к растущему зародышу и скорости их отделения. Отделение участка полимерной цепи от поверхности кристалла определяется в основном энергией его связи с кристаллом. Молекулярное моделирование вторичного зародыша на плоскости роста $\{120\}$ полиэтиленоксида, проведенное с помощью программы *Cerius-2* (рис. 108а) показало, что энергии присоединения спиральных цепей ПЭО справа и слева равны друг другу. Таким образом, в равновесном случае отделение молекулярных цепей происходит с одинаковой скоростью. Поэтому можно

предположить, что разница в скоростях движения зародыша справа и слева определяется разницей в *присоединении* полимера. Можно предположить, что это явление вызвано стерическими факторами присоединения молекулы в неэквивалентные ниши. Полимерные цепи ПЭО, обладающие симметрией D_7 , должны быть значительно искажены для того, чтобы удовлетворять симметрии кристаллического $P2_1/a$ [380]. Это искажение можно легко увидеть на рис. 108а – проекции полимерных спиралей на плоскость (001) не круговые, а эллиптические. Расчет тензора инерции основной цепи ПЭО показал, что отношение полуосей этого эллипса составляет 1.33. Ориентация таких эллипсов несимметрична относительно плоскости (120) – как видно из рис. 108 б, все длинные оси эллипсов наклонены вправо. Этот факт может объяснить разницу в скоростях присоединения молекулярных цепей к растущему зародышу справа и слева. Отметим, что все четыре молекулярные цепи в кристаллической решетке ПЭО образуют справа острый угол с плоскостью (120), и тупой угол – слева. Поэтому можно предположить, что присоединение молекулярной цепи ПЭО более легко осуществляется с правой стороны растущего зародыша, нежели, чем с левой.

5.7. Заключение главы и выводы

Обнаруженные для ряда полимеров (длинные алканы, полиэтиленоксид, поливинилиденфторид) особенности формы полимерных монокристаллов (искривленные боковые грани, некристаллографические углы между различными плоскостями роста) можно объяснить, предположив, что скорости распространения растущего слоя в двух направлениях различаются между собой.

Предложенная модификация системы уравнений Мансфилда и ее решение позволяют определить форму фронта роста асимметричных кристаллографических поверхностей. Для простой квадратной решетки такой фронт представляет собой эллипс, центр которого сдвинут вдоль большего вектора скорости распространения ступеней. При этом влиянием краевых эффектов при изучении реально наблюдаемых кристаллитов размером более

0.1 мкм можно пренебречь. На следующем этапе уравнение фронта роста необходимо адаптировать к конкретной кристаллической решетке определенного полимера.

Форма фронта роста отдельной грани и, соответственно, полимерного монокристалла в целом, определяется двумя безразмерными параметрами: отношением скоростей распространения ступеней вправо и влево, а также отношением скорости вторичного зародышеобразования к средней скорости распространения ступени вдоль плоскости роста.

Изучение макроскопической скорости роста полимерных монокристаллов при определенном переохлаждении с одновременной подгонкой их формы позволяет определить основные кинетические параметры кристаллизации: скорости распространения ступеней роста вдоль плоскости роста, а также скорость вторичного зародышеобразования.

Наличие искривленных плоскостей роста при температурах, меньших, чем температура перехода в режим шероховатой поверхности, является характерным свойством полимерных кристаллов. Гранями кристалла становятся плоскости, растущие с наименьшей скоростью, то есть имеющие наибольшую поверхностную энергию. В низкомолекулярных кристаллах только кристаллографические плоскости, в которых существует сетка валентных связей, могут стать гранями кристалла, в полимерных же кристаллах только в плоскостях складывания существует одномерная сетка валентных связей.

Как было показано нами выше на ряде примеров, существенное различие энергии взаимодействия вдоль и поперек направления полимерной цепи приводит к появлению эффектов, невозможных в рамках классической кристаллографии. В следующей главе мы рассмотрим другое уникальное явление, обусловленное теми же факторами – плавление при охлаждении полидиалкоксифосфазенов с различной длиной боковых заместителей.

ГЛАВА 6. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОТИОФЕНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

6.1. Общие проблемы органической электроники

В последние десятилетия значительное количество исследований посвящено органическим макромолекулярным системам, обладающим (полу)проводниковыми свойствами [382-385]. Они являются потенциальной альтернативой неорганическим полупроводникам при производстве оптоэлектронных устройств с низкой стоимостью, таких как органические тонкослойные транзисторы (ОТПТ), светоизлучающие диоды (ОСИД), фотовольтаические ячейки (ОФВ), лазеры, сенсоры и т.д. [386-392].

Первые проводящие макромолекулярные системы были получены МакДиармидом, Ширакавой и Хигером, получившими за это в 2000 году Нобелевскую премию. Оказалось, что π -сопряженные полимеры, такие как полиацетилены, поли-*n*-фенилены, полифениленвинилены, полипирролы, политиофены, полифураны и др. могут обладать проводниковыми свойствами при их допировании (дозированном изменении количества электронов в π -системе таких полимерных цепей). Последнее обычно достигается добавлением или удалением определенного количества электронов химическим или электрохимическим путем (окислительно-восстановительное допирование), что приводит к формированию делокализованной π -системы и, в результате, к существенным изменениям электрических, магнитных, оптических и структурных свойств таких полимеров, в частности, к увеличению электропроводности на несколько порядков. Помимо окислительно-восстановительного, возможно также допирование путем облучения, «инъекции заряда» или неокислительное допирование. Путем допирования могут быть получены материалы как с электронной (*n*-типа), так и с дырочной (*p*-типа) проводимостью.

Устройства на основе полупроводящих полимеров не являются

альтернативой существующей неорганической (кремниевой) электронике, так как они имеют более низкую производительность, ограниченную сравнительно низкой подвижностью носителей зарядов в ОППТ, что лимитирует их рабочую частоту. Однако, как известно, электронные устройства на основе неорганических проводников (металлов) и полупроводников (например, кремния) производятся технологически сложными методами гравировки или литографии с применением высокотемпературных стадий обработки, что существенно ограничивает нижние пределы стоимости таких устройств. В то же время полупроводящие и проводящие органические макромолекулярные системы сочетают в себе достоинства пластиков (низкий вес, прозрачность и гибкость) с легкостью их изготовления.

Поэтому в последние годы придается большое значение поиску и дизайну новых сопряженных органических структур, обладающих высокой подвижностью носителей зарядов, проводимостью, высокой эффективностью люминесценции, хорошей перерабатываемостью из растворов и другими свойствами, необходимыми для создания более эффективных материалов и технологий для органической оптоэлектроники.

Тиофенсодержащие олигомеры и полимеры обладают уникальной комбинацией свойств – эффективного электронного сопряжения, химической стабильности и огромной синтетической гибкости, которая позволяет целенаправленно управлять свойствами за счет получения их разнообразных производных [393]. Наиболее яркими примерами таких соединений, выпускаемыми в настоящее время в промышленных масштабах, являются комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфо кислотой (PEDOT-PSS), обладающий рекордной проводимостью, достигающей $10^2 - 10^3$ См/см [394,395], а также региорегулярный (по типу голова-хвост) поли(3-гексилтиофен) (РЗНТ), являющийся на сегодня стандартным полупроводником *p*-типа для ОППТ и донорным материалом для органических солнечных батарей [395]. Основным недостатком РЗНТ

является его достаточно низкий окислительный потенциал, который приводит к допированию на воздухе и необходимости тщательной защиты устройств органической электроники от следов кислорода и влаги воздуха с помощью дополнительных многослойных барьерных покрытий, что приводит к существенному удорожанию технологии. Поэтому важной задачей современной органической электроники является создание новых полупроводниковых материалов, обладающих повышенной стабильностью как к химическому, так и электрохимическому окислению.

Кроме того, актуальным является вопрос повышения растворимости таких систем и управления морфологией получаемых из них тонких пленок при сохранении их полупроводниковых свойств. Данная задача является достаточно сложной и противоречивой, поскольку известно, что чем более кристаллическим является вещество, тем лучше его полупроводниковые свойства [396]. И, наоборот, наилучшей растворимостью и качеством получаемых тонких пленок, как правило, обладают аморфные соединения. Для ОТПТ актуально также уменьшение толщины полупроводниковых пленок, т.к. известно, что рабочим элементом в ОТПТ являются первые один-два монослоя толщиной всего $3 \div 5$ нм [397,398]. В то же время, для получения стабильно работающего органического транзистора, как правило, используют пленки толщиной $30 \div 100$ нм, что связано с неоднородностью получаемых покрытий и приводит к избыточному (по крайней мере, на порядок) расходованию ценного полупроводникового материала и удорожанию устройств.

Для решения указанных выше проблем органической электроники в лаборатории С.А. Пономаренко ИСПМ РАН были впервые использованы новые органические и кремнийорганические сопряженные соединения на основе олиготиофенов и олиготиофенфениленов. Разработанные синтетические подходы достаточно гибки, и позволяют получать два принципиально разных класса олиготиофенсодержащих дендримеров и их аналогов: с олиготиофеновыми фрагментами только на периферии

(рис. 109 г,з,л,н) или во всем объеме дендритной макромолекулы – олиготиофениловые монодендроны (рис. 109 а-в), дендримеры (рис. 109 и,к), дендронизованные полимеры (рис. 109 м), а также их линейные (рис. 109 в) и разветвленные (рис. 109 д,е,ж) аналоги.

Изучение влияния молекулярного строения, топологии и степени разветвления первых систем на их фазовое поведение и структуру в блоке, а также морфологию и электрические свойства полученных из них тонких пленок представляет собой важную фундаментальную задачу. Оптимизация молекулярной структуры позволяет синтезировать вещества, удачно сочетающие полупроводниковые свойства исходных олиготиофенов с растворимостью и хорошими пленкообразующими свойствами, характерными для полимеров. Ниже нами будет показано, что формирование частично упорядоченных мезофаз в таких системах оказывается важным, поскольку позволяет в достаточной мере сочетать перечисленные выше свойства.

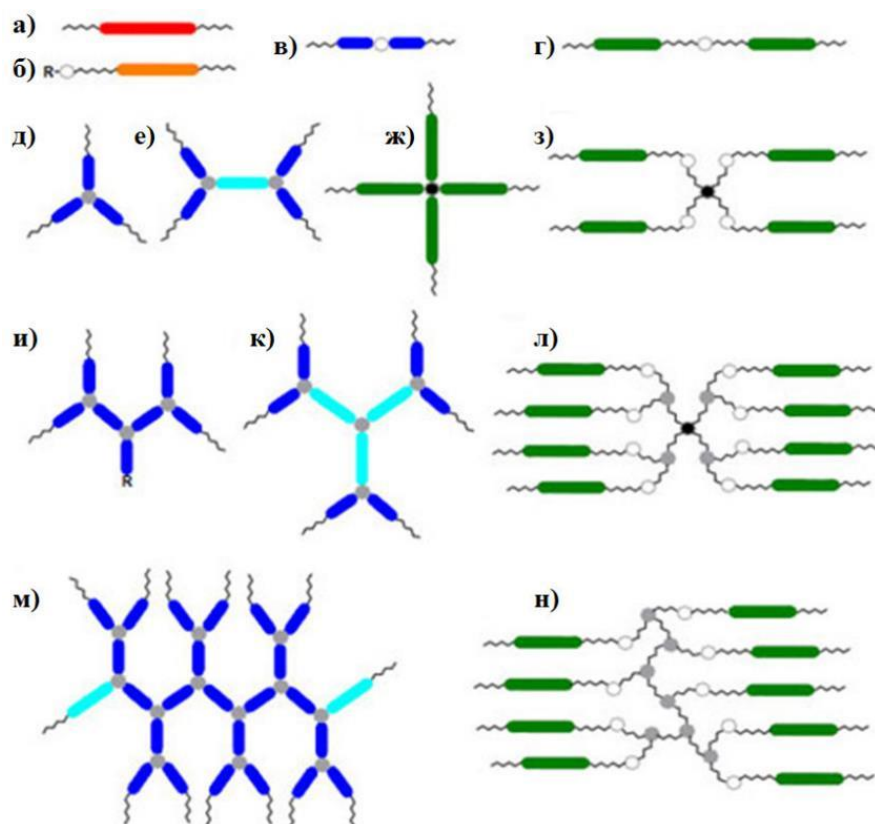


Рисунок 109. Схематическое изображение объектов исследования различной топологии: линейной (а-г), разветвленной (д-ж) и дендритной (и-н).

6.2. Влияние молекулярной структуры α,α' -диалкилкватротиофенов на их упорядочение, фазовое поведение и полупроводниковые свойства

Сравнительный анализ структуры и фазового поведения мономеров, димеров и тетрамеров на основе α,α' -диалкилкватротиофена (схемы 5 и 6) позволяет установить взаимосвязь между структурой молекулы, фазовым поведением соединения и его физическими и полупроводниковыми свойствами. Было показано [399], что алифатическая периферия в таких материалах может играть как стабилизирующую, так и дестабилизирующую роль в упаковке кватротиофенов. Как уже было отмечено нами выше во введении к настоящей главе, при разработке функциональных устройств для органической электроники необходимо соблюдать тонкий баланс между способностью того или иного соединения к формированию упорядоченных структур с одной стороны, и его растворимостью с другой. Баланс этих двух факторов будет изучен посредством сравнительного анализа соединений, обладающих одинаковым сопряженным кватротиофеновым центром, но различной периферией – линейной алифатической (гексильные фрагменты) с одной стороны **XXXIV** (Hex-4T-Hex), **XXXV** (Dec-4T-Dec), **XXXVII** (D2-Und-4T-Hex), **XL** (D4-Und-4T-Hex), и разветвленной – с другой **XXXVI** (EH-4T-EH), **XXXVIII** (D2-Und-4T-EH), **XLI** (D4-Und-4T-EH). Фазовое поведение перечисленных соединений описано в таблице 11.

При комнатной температуре в образцах соединения **XXXIV** формируется моноклинная кристаллическая фаза, в элементарной ячейке которой две молекулы с алифатическими окончаниями в вытянутой конформации ориентируются друг относительно друга таким образом, что главные оси их тензоров инерции параллельны друг другу, а вращение ароматических групп соседних молекул относительно этих осей в каждой молекуле обеспечивает наилучшие условия для π -стекинга (упаковка “елочкой” или *herring-bone*, характерная и для незамещенного кватротиофена [400]). При температуре 86°C, близкой к максимуму соответственно эндотермического пика на кривых ДСК (таблица 11), наблюдается значительное изменение картины

рентгеновского рассеяния: исчезают некоторые рефлексы, другие теряют интенсивность и существенно изменяют свое положение (строение высокотемпературной частично упорядоченной квазикристаллической формы 2 будет детально исследовано ниже). Нагревание образцов до 176°C приводит к плавлению материала.

Таблица 11. Структурные параметры и фазовое поведение исследованных производных α, α' -диалкилкватротиофена

Соединение	Форма I	T_1 (°C)	ΔH_1 (Дж/г)	Форма II	$T_{\text{изо}}$ (°C)	$\Delta H_{\text{изо}}$ (Дж/г)
Линейные боковые заместители						
XXXIV	$a = 28.49 \text{ \AA};$ $b = 6.09 \text{ \AA};$ $c = 7.81 \text{ \AA};$ $\gamma = 91.9^\circ$	81	31.9	$a = 27.15 \text{ \AA};$ $b = 6.35 \text{ \AA};$ $c = 8.44 \text{ \AA};$ $\gamma = 94.6^\circ$	181	61.6
XXXV	$a = 37.93 \text{ \AA};$ $b = 5.99 \text{ \AA};$ $c = 7.79 \text{ \AA};$ $\gamma = 93.2^\circ$	98	68.5	$a = 36.01 \text{ \AA};$ $b = 5.91 \text{ \AA};$ $c = 7.98 \text{ \AA};$ $\gamma = 100.9^\circ$	168	60.5
XXXVII	Смектик $d = 73.7 \text{ \AA}$	75	6.2	Неупоряд. смектик $d = 40.5 \text{ \AA}$	190	54.6
XL	Смектик $d = 79.4 \text{ \AA}$	160	4.2	Неупоряд. смектик $d = 46.1 \text{ \AA}$	187	34.6
Разветвленные боковые заместители						
XXXVI	$a = 19.68 \text{ \AA};$ $b = 11.45 \text{ \AA};$ $c = 7.35 \text{ \AA};$ $\gamma = 92.7^\circ$	34	4.9	$a = 19.28 \text{ \AA};$ $b = 11.62 \text{ \AA};$ $c = 7.64 \text{ \AA};$ $\gamma = 93.1^\circ$	108	63.9
XXXVIII	Смектик $d = 60.4 \text{ \AA}$	98	21.7	Неупоряд. смектик $d = 30.8 \text{ \AA}$	136	42.9
XLI	Смектик $d = 53.7 \text{ \AA}$	102	15.9	Неупоряд. смектик $d = 37.8 \text{ \AA}$	115	6.9

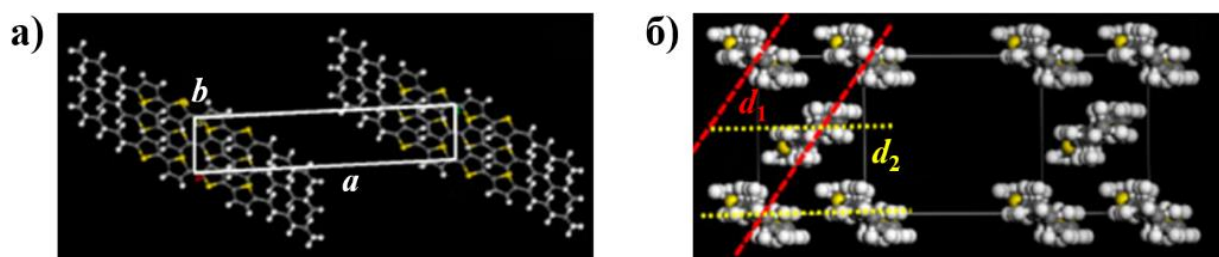


Рисунок 110. Элементарная ячейка низкотемпературной кристаллической фазы в соединении **XXXIV** – сечение плоскостью ab (а) и вид вдоль длинных осей ароматических фрагментов (б).

В то же время, температура и энтальпия первого перехода увеличиваются, что указывает на стабилизацию низкотемпературной кристаллической формы при удлинении алифатических окончаний. Температура плавления, наоборот, резко падает – образование конформационных дефектов в боковых заместителях ведет к увеличению площади их поперечного сечения и, соответственно, к разрыхлению взаимной упаковки ароматических фрагментов.

Отметим, что в соединениях с разветвленными 2-этилгексильными боковыми фрагментами несоответствие поперечных сечений ароматических и алифатических цепей исходной определяется химической структурой молекулы. Действительно, температура и первого (кристалл-кристалл) и второго (плавление) фазовых переходов значительно уменьшаются в **XXXVI** по сравнению с его аналогами с неразветвленными боковыми заместителями **XXXIV** и **XXXV** (34°C и 108°C соответственно). Кроме того, такое несоответствие обуславливает значительный угол наклона алифатических окончаний относительно длинной оси ароматических фрагментов – основываясь на положении характерных азимутальных тиофеновых рефлексов, соответствующих 4.63 Å и 3.94 Å, угол наклона кватротиофеновых фрагментов по отношению к направлению (100) в соединении **XXXVI** составляет 58°, в то время как в **XXXIV** и **XXXV** он не превышает 21°.

Введение гибких тетраметилдисилоксановых развязок между кватротиофеновыми блоками (**XXXVII**, **XXXVIII**) значительно увеличивает способность молекул к упаковке кватротиофеновых сегментов. На термограммах ДСК соединения **XXXVII** (D2-Und-4T-Hex) наблюдаются два фазовых перехода (75°C и 190°C), причем второй характеризуется значительно большей теплотой (15.1 и 55.0 Дж/г соответственно). Рассмотрим более подробно структуру упорядоченной фазы этого материала при комнатной температуре. На его большеугловых рентгенограммах (рис. 111, кривая 1) наблюдаются хорошо выраженные кристаллические рефлексы, соответствующие упаковке “елочкой” кватротиофеновых фрагментов

(межплоскостные расстояния $d_1 = 4.53 \text{ \AA}$, $d_2 = 3.99 \text{ \AA}$ и $d_3 = 3.34 \text{ \AA}$), близкие по своему положению к рефлексам чистого политиофена (таблица 12). Одновременно в малоугловой области рассеяния наблюдаются два порядка смектического рефлекса, соответствующего межслоевому расстоянию в 40.5 \AA (рис. 112a). Указанные размеры близки как к расстоянию между кватротиофеновыми сегментами в молекуле **XXXVII**, так и расстоянию между кватротиофеновыми блоками в двух последовательных молекулах соединения, лежащими одна за другой.

Таким образом, основной чертой слоевой структуры, формируемой соединением **XXXVII**, является выпрямленная или почти выпрямленная конформация молекул в слое. Взаимодействие олиготиофеновых блоков приводит к формированию протяженных областей, упаковка которых соответствует кристаллической структуре политиофена. Расстояние между такими кристаллитами составляет 40.5 \AA . Поэтому в образце наблюдается чередование областей пониженной (алифатические окончания) и повышенной электронной плотности (олиготиофеновые фрагменты), находящиеся на равном расстоянии друг от друга. Период такого чередования определяется химической структурой молекулы – соотношением длин алифатических окончаний, кватротиофеновых фрагментов и алифатических спейсеров. В случае указанного соединения он составляет ровно половину длины молекулы. С ростом температуры на малоугловых кривых соединения появляется новый рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию, равному длине молекулы ($d = 70.4 \text{ \AA}$ при 70°C) и исчезающий при 90°C (рефлекс I на рис. 112a). Его наличие подтверждает наше предположение о специфическом распределении электронной плотности вдоль длинной оси молекулы, описанном выше – при повышении температуры повышается мобильность алифатических сегментов, нарушается симметрия между соседними кватротиофенами разных молекул и, следовательно, появляется рефлекс, соответствующий межмолекулярному расстоянию.

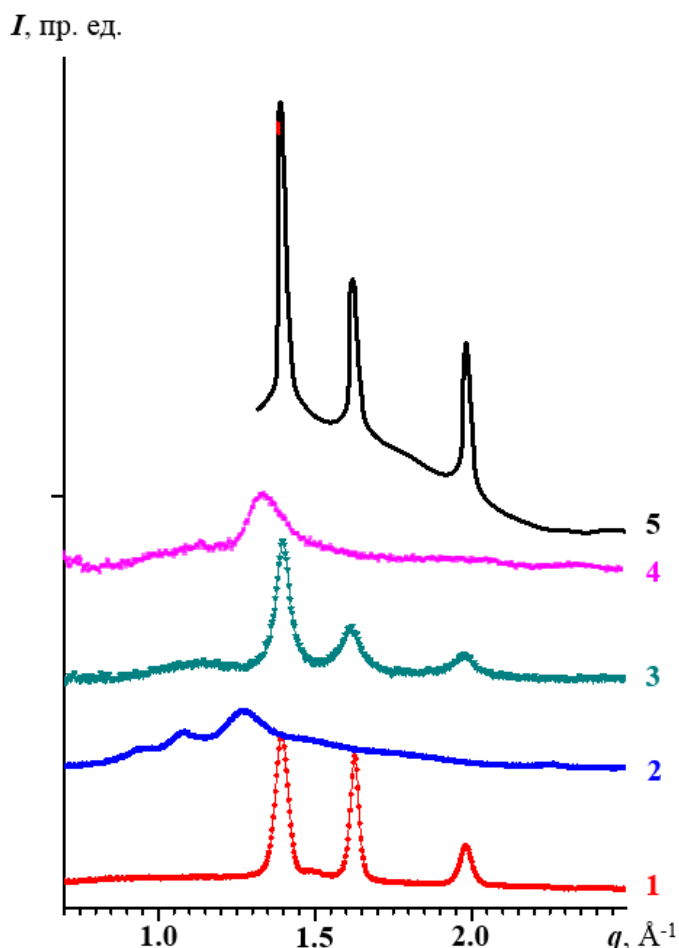


Рисунок 111. Картины рентгеновского рассеяния в больших углах для образцов **XXXVII** (1), **XXXVIII** (2), **XL** (3), **XLI** (4). Для лучшей визуализации кривые сдвинуты друг относительно друга по оси Oy . Представлена также кривая рентгеновского рассеяния для политиофена [400].

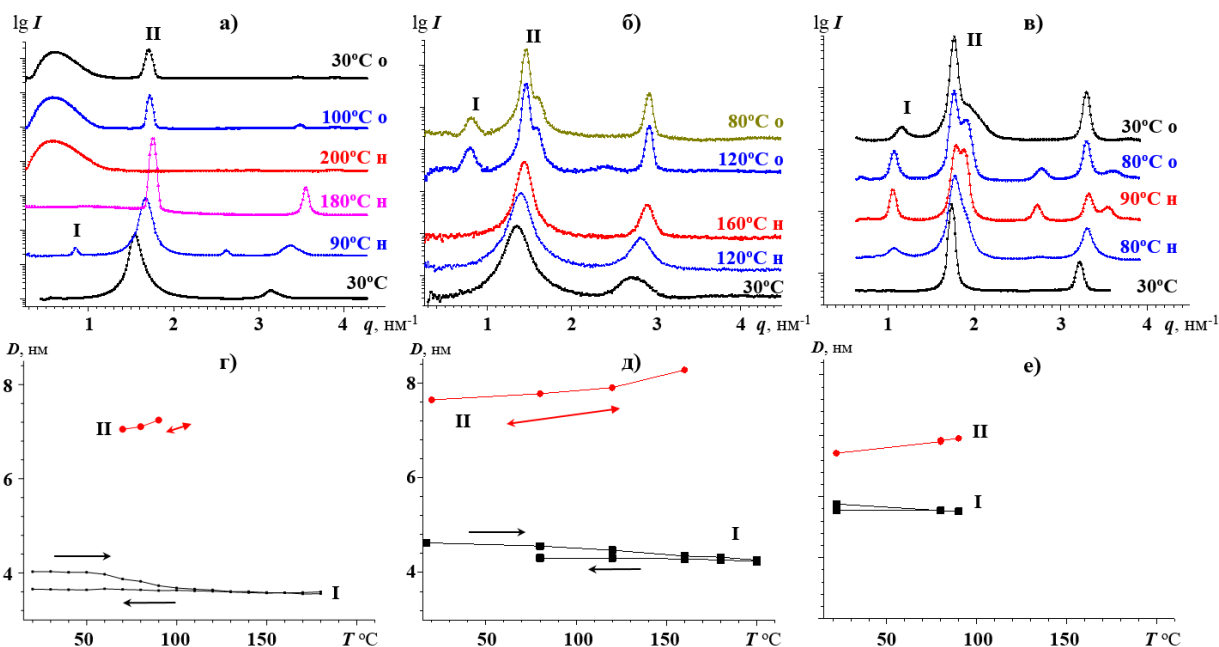


Рисунок 112. Картины малоуглового рентгеновского рассеяния (а-в) и температурные зависимости межплоскостных расстояний, соответствующих обозначенным рефlekса (г-е) для образцов **XXXVII** (а, г), **XXXVIII** (б, д), **XLI** (в, е). Для лучшей визуализации кривые сдвинуты друг относительно друга по оси Oy . При обозначении температуры буква *н* соответствует нагреванию образца, буква *о* – охлаждению.

Таблица 12. Эффективность упаковки кватротиофеновых блоков и подвижность носителей зарядов

Образец	$\rho_{\text{эксп}}$ [Г·см ⁻³]	d_1 [Å]	d_2 [Å]	S [Å ²]	Угол наклона ^a [°]	Подвижность носителей заряда [см ² В ⁻¹ с ⁻¹]
4Т [401]	–	4.55	3.93	43.0	26	0.0001
Политиофен [402]	–	4.52	3.90	43.2	–	–
Линейные боковые заместители						
XXXIV (Hex-4Т-Hex)	1.19	4.59	3.91	43.2	22	0.02
XXXV (Dec-4Т-Dec)	1.15	4.50	3.89	42.0	22	0.1
XXXVII (D2-Und-4Т-Hex)	1.08	4.53	3.99	43.0	15	0.003
XL (D4-Und-4Т-Hex)	1.12	4.56	3.86	42.7	<20	0.02
Разветвленные боковые заместители						
XXXVI (EH-4Т-EH)	1.15	4.63	3.94	44.1	58	–
XXXVIII (D2-Und-4Т-EH)	1.12	4.66	4.04	45.1	43	–
XLI (D4-Und-4Т-EH)	1.11	4.68	4.05	45.5	<25	0.0004

[a] Угол наклона вычислен по отношению к направлению 100.

Рефлексы смектической фазы исчезают при 190°C, что хорошо соответствует данным ДСК (таблица 11), появляется аморфное гало, которое является Фурье-преобразованием формы одной молекулы вещества. Это гало, однако, не исчезает при охлаждении материала, в то же время в больших углах

наблюдается восстановление рефлексов субрешетки кватротиофена.

На кривых ДСК димера **XXXVIII** с разветвленными алифатическими концевыми группами наблюдается два эндотермических пика при 98 и 136°C. Из таблицы 11 видно, что температура перехода и его теплота значительно выше в димере **XXXVIII** по сравнению с мономером **XXXVI**, температура изотропизации также выше. Это объясняется кооперативным эффектом силоксановых развязок, позволяющих улучшить упаковку соседний кватротиофеновых блоков и формировать более совершенную кристаллическую решетки.

На двумерной рентгеновской картине рассеяния, полученной при комнатной температуре, наблюдаются два набора рефлексов. Малоугловые экваториальные пики очень узкие, так же, как и меридиональные, указывающие на присутствие смектической упаковки. Немеридиональные рефлексы, находящиеся на трех слоевых линиях ($d_1 = 4.66 \text{ \AA}$ и $d_2 = 4.04 \text{ \AA}$) широкие и нечеткие. Азимутальные положения рефлексов указывают на наклон кватротиофенов на угол 43° по отношению к направлению 100. Уменьшение угла наклона вызвано увеличением кватротиофенового поперечного сечения из-за ухудшения локальной упаковки. Значение угла наклона значительно меньше, чем в **XXXVI**. Исходя из значительной ширины рефлексов кватротиофеновой субрешетки на дифрактограмме **XXXVIII**, логично предположить, что пространственные корреляции нарушены в некоторых направлениях из-за ухудшения кватротиофеновой упаковки объемными бис-(ундецил)тетраметилдисилоксановыми группами. Конечная структура материала при комнатной температуре представляет собой чередование обычных кристаллических кватротиофеновых слоев с ЖК-образными слоями, состоящими из алкильных цепей, как и в случае димеров с линейными алифатическими окончаниями. Однако, при условии достаточно высокой кристаллической плотности, маловероятно включение большого числа конформационных (например, сложенных молекул, кинков) или трансляционных дефектов (например, относительного сдвига молекул на

половину периода упаковки) в кристаллическую ячейку. Отсутствие наиболее интенсивного характерного пика, соответствующего линейной алкильной субрешетке с периодом 4.6 Å, можно объяснить близостью углов наклона кватротиофеновых и ундецильных блоков. В это случае его радиальное и азимутальное положение на двумерной рентгенограмме практически совпадает с характерным кватротиофеновым рефлексом 4.66 Å. На основании предложенной конформации центральной части, может быть оценен поворот разветвленных 2-этилгексильных групп из контурной длины каждого молекулярного фрагмента. Полученная величина 18° близка к схожему значению для концевых групп в **XXXVI**. При фазовом переходе димера **XXXVIII** в Форму II при 98°C не происходит уменьшения межслоевого расстояния (61.6 Å), что позволяет предположить, что механизм перехода включает в себя рекристаллизацию алкильных заместителей. Причины, по которым процесс кристаллизации может быть затруднен, могут иметь как термодинамическую (например, присутствие объемных тетраметилдисиоксановых групп в центре молекулы), так и кинетическую природу (например, низкая молекулярная мобильность при охлаждении, ограниченное фазовое разделение и т.д.). В процессе нагревания образца наблюдалось существенное уменьшение межслоевого расстояния, что типично для жидкого кристалла.

Рассмотрим теперь влияние гибкой центральной точки разветвления на самоорганизацию кватротиофеновых тетрамеров с линейными и разветвленными концевыми группами. На большеугловых рентгенограммах соединения **XL** с линейными алифатическими заместителями (рис. 112, кривая 3) присутствует набор из трех рефлексов, характерных для упаковки «елочкой» политиофена ($a = 7.83 \text{ \AA}$, $b = 5.52 \text{ \AA}$), соответствующих межплоскостным расстояниям $d_{110} = 4.513 \text{ \AA}$, $d_{200} = 3.917 \text{ \AA}$, $d_{210} = 3.185 \text{ \AA}$. Температуры изотропизации для соединений **XXXVII** и **XL** очень близки (196 и 187°C соответственно), в то время как для материалов с разветвленными алифатическими заместителями они значительно ниже (134°C для **XXXVIII** и

102°C для **XLI**). Следовательно, можно сделать вывод, что кристаллическая упаковка олиготиофеновых фрагментов определяет поведение материала при изотропизации. Нарушение решетки из-за взаимодействия разветвленных алифатических цепей вызывают существенное изменение температуры плавления. Уменьшение температуры плавления при переходе от димеров к тетрамерам может быть объяснено ролью точки разветвления в тетрамерах как центра, образующего дефекты. Низкотемпературный переход имеет низкую теплоту (таблица 11).

Образец **XL** в исходном состоянии имеет кристаллическую смектическую структуру. В малоугловой области наблюдаются первый и второй порядки смектической слоевой структуры с межслоевым расстоянием $L = 46.1 \text{ \AA}$. Необходимо отметить, что эта величина меньше длины молекулы **XL**, которая равна 78.0 \AA , но больше, чем ее половина.

Нагревание образцов приводит к существенному сдвигу большеугловых рефлексов в малые углы за счет термического расширения политиофеновой решетки ($d_1 = 4.700 \text{ \AA}$ при 80°C и 4.783 \AA при 120°C). В то же время размеры доменов заметно уменьшаются (80 \AA при 120°C). При температуре 160°C кристаллические пики полностью исчезают, что соответствует эндотермическому пику на кривой ДСК. Малоугловые рефлексы непрерывно смещаются в процессе нагревания, конечное значение межслоевого расстояния составляет 42.7 \AA при 200°C. Выше перехода в неупорядоченную смектическую фазу при 160°C, они становятся значительно уже из-за исчезновения тиофен-тиофенового взаимодействия. Охлаждение материала приводит к обратимому восстановлению порядка в организации ароматических фрагментов молекул, хотя при выбранной скорости охлаждения ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$) их упаковка весьма несовершенна – этот факт проявляет себя в значительной полуширине кристаллографических рефлексов в больших углах.

Узкие малоугловые рефлексы восстанавливаются уже при 200°C. Однако при охлаждении ниже 160°C, как и в описанных выше димерах, возникает

новый рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию $D = 79.4$, что соответствует длине молекулы. Его природа проявляется при последующем охлаждении: в то время как смектическое межслоевое расстояние L растет, параметр D существенно уменьшается, как при обычном термическом сокращении. Улучшение упаковки в молекулах **XL** проявляется в появлении второго (наложенного на наиболее интенсивный межслоевой пик) и третьего рефлексов. Следовательно, в отождествленном образце протекает рекристаллизация возникает рефлекс 100, запрещенный в исходном материале. Подобный эффект может иметь место, т.к. расстояние между олиготиофеновыми фрагментами в молекуле близко к половине длины молекулы, что приближает электронную плотность вдоль оси a к периоду 39 \AA . Отжиг образцов приводит к молекулярным перестройкам и сужению распределения электронной плотности, поэтому разница между $D/2$ (половина длины молекулы **XL** и L (смектическим межслоевым расстоянием) становится более значительной.

Описанные выше особенности фазового поведения также выполняются и для тетрамера **XLI** с разветвленными алифатическими заместителями (рис. 112в). Однако в этом материале область существования смектической мезофазы значительно меньше: с 95 до 102°C . Межслоевое смектическое расстояние значительно меньше – 37.8 \AA вместо 46.1 \AA **XL** из-за необходимости включения объемных этилгексильных хвостов. Аналогично, параметр решетки вдоль оси молекулы меньше в **XLI** (59.3 \AA при 90°C).

На рентгеновских картинах рассеяния закаленных волокон **XLI** хорошо видны два ориентированных пика 100 и 200 смектической ЖК фазы. Также видны два неориентированных большеугловых рефлекса с межплоскостными, характерными для кватротиофеновой упаковки. При нагревании выше 75°C появляется набор пиков в малоугловой области с основным межплоскостным, соответствующим 76.3 \AA . Сравнивая молекулярную длину в вытянутой конформации с параметром a ЖК фазы можно оценить угол наклона менее 25° .

Таким образом, во всех исследованных соединениях наблюдается

субрешетка кватротиофена, близкая по параметрам к упаковке политиофена типа «елочка» (образцы с линейными алифатическими окончаниями). Для образцов с разветвленными алкильными цепями упаковка олиготиофеновых блоков нарушена из-за необходимости включения объемных окончаний в кристаллическую структуру материала. Для центральносимметричной ячейки олиготиофена рефлексy 11 (d_1) и 20 (d_2) являются наиболее интенсивными. Предполагая, что проекция субрешетки на плоскость, нормальную к оси молекулы, близка к ортогональной, поперечное сечение S может быть вычислено из формулы:

$$S = \frac{4d_2^2 d_1}{\sqrt{4d_2^2 - d_1^2}} \quad (141)$$

В таблице 12 проведено сравнение величины S с экспериментальной плотностью образцов и подвижностью электрических зарядов, измеренной на изготовленных из них тонкопленочных транзисторах. Для полноты анализа приведены данные для незамещенного кватротиофена (4Т) и незамещенного политиофена. Можно сделать несколько выводов. Во-первых, упаковка цепей в соединениях с линейными заместителями лучше, чем в аналогичных соединениях с разветвленными алифатическими фрагментами. Во-вторых, в соединениях с линейными заместителями соотношение площади на одну цепь уменьшается в ряду от соединения **XXXIV** к соединению **XL**. Это, вероятно, связано с увеличением роли сегрегации между тиофеновыми и алкильными частями. Другая причина – присутствие жидкокристаллической фазы с повышенной подвижностью молекул в димере и тетрамере во время охлаждения из изотропного состояния перед кристаллизацией. Отжиг в ЖК-фазе позволяет произвести значительную перестройку фрагментов молекул друг относительно друга и, соответственно, существенно улучшить кристаллический порядок при дальнейшем охлаждении. Аналогичный эффект известен для частично кристаллических полимеров, когда кристаллизация проводится в мезофазе. Так, при охлаждении из ротационно-кристаллической

фазы кристалличность гибкоцепных полимерных материалов (полиэтилен, поли(диалкилсилоксан)) может приближаться к 100% [70,403,404].

В противоположность соединениям с линейными концевыми группами, соотношение площади на цепь увеличивается в ряду от соединения **XXXVI** к соединению **XLI**. Это объясняется кинетическими причинами. Мы полагаем, что кристаллизация замещенных олиготиофенов проходит в несколько стадий, характеризующихся разной степенью упорядочения: неориентированный расплав, частично упорядоченная смектическая фаза, частично разупорядоченный термотропный кристалл и, наконец, термодинамически стабильная кристаллическая фаза. Следовательно, конечная структура материала существенно зависит от термической предыстории образца. Очевидно, что присутствие разветвлений, которые являются топологическими дефектами, замедляет процесс локальной реорганизации. Стандартные методы приготовления образцов, включающие экструзию волокон, не всегда приводят к формированию равновесной кристаллической фазы. Наконец, в образце может присутствовать определенная смесь стабильных и нестабильных полиморфов, что существенно усложняет фазовый анализ. В мезоморфном состоянии материал может образовывать большие монодомены (до сотен микрометров), что важно для получения ОТПТ с воспроизводимыми свойствами. Следовательно, оптимальная химическая структура должна обеспечивать баланс между хорошей упаковкой тиофеновых блоков и способностью материала к самоорганизации в ЖК фазе.

Необходимо отметить, что наибольшая подвижность, равная $0.1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, была получена для кватротиофена с длинными децильными группами **XXXV** (Dec-4T-Dec), в котором величина поперечного сечения кристаллической ячейки кватротиофена $S = 42.0 \text{ \AA}^2$ наименьшая, а одна из наименьших значений подвижности $\mu = 0.0004 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ зафиксирована в тетрамере с разветвленными 2-этилгексильными группами с наибольшей площадью поперечного сечения $S = 45.5 \text{ \AA}^2$. Практически полное отсутствие зарядовой подвижности в димере **XXXVIII** может быть обусловлено не только

низким значением S , но и большим наклоном кватротиофеновых сегментов (43°). Большой угол наклона олиготиофена в полупроводниковых приборах нежелателен в ОПТ, так как он уменьшает эффективное проникновение зарядов через контакты. Можно предположить, что большой угол наклона в полупроводящих олиготиофеновых блоках прекращает эффективное проникновение зарядов через контакты и увеличивает энергетический барьер между доменами с разной ориентацией в поликристаллической пленке.

В кватротиофенах с линейными гексильными и децильными группами **XXXIV** (Hex-4T-Hex) и **XXXV** (Dec-4T-Dec) значение S падает с от 43.2 до 42.0 \AA^2 , что соответствует увеличению подвижности с 0.02 до $0.1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Аналогично, уменьшение значений S с 45.5 до 42.7 \AA^2 для тетраподов с разветвленными 2-этилгексильными и линейными гексильными группами **XLI** и **XL** соответственно, сопровождается увеличением подвижности в ОПТ с 0.0004 до $0.02 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Отсюда можно сделать вывод о прямой взаимосвязи между рассчитанным значением поперечного сечения и подвижностью носителей электрического заряда.

Таким образом, химическая структура алкильной периферии играет важную роль в молекулярной упаковке и температурной стабильности упорядоченной фазы. Для кватротиофенов с линейными концевыми группами температура перехода из кристаллического состояния в частично упорядоченное, уменьшается по мере увеличения длины алифатических сегментов. Более того, алкильные цепи могут быть дестабилизированы введением различных точек разветвления. Например, кватротиофены с 2-этилгексильными группами принимают зигзагообразную конформацию в кристаллическом состоянии при комнатной температуре. Это изменение конформации приводит к значительному снижению полиморфного перехода и температуры изотропизации.

6.3. Структура и фазовое поведение карбосилановых дендримеров на основе α - α' -диалкилкватротиофена

Рассмотрим разработанную выше концепцию смектической фазы в α - α' -диалкилкватротиофенах, состоящей из кристаллической субрешетки кватротиофена и перемежающихся алифатических слоев, на примере карбосилановых дендримеров (XLIII – XLVII). Как видно из рис. 113, разветвленная природа молекул дендримеров не препятствуют образованию описанной выше смектической мезофазы. В большеугловой области спектра рентгеновского рассеяния для соединений XLIII – XLVI наблюдаются три рефлекса, характерных для упаковки кристаллического политиофена ($d = 4.513, 3.917$ и 3.185 \AA).

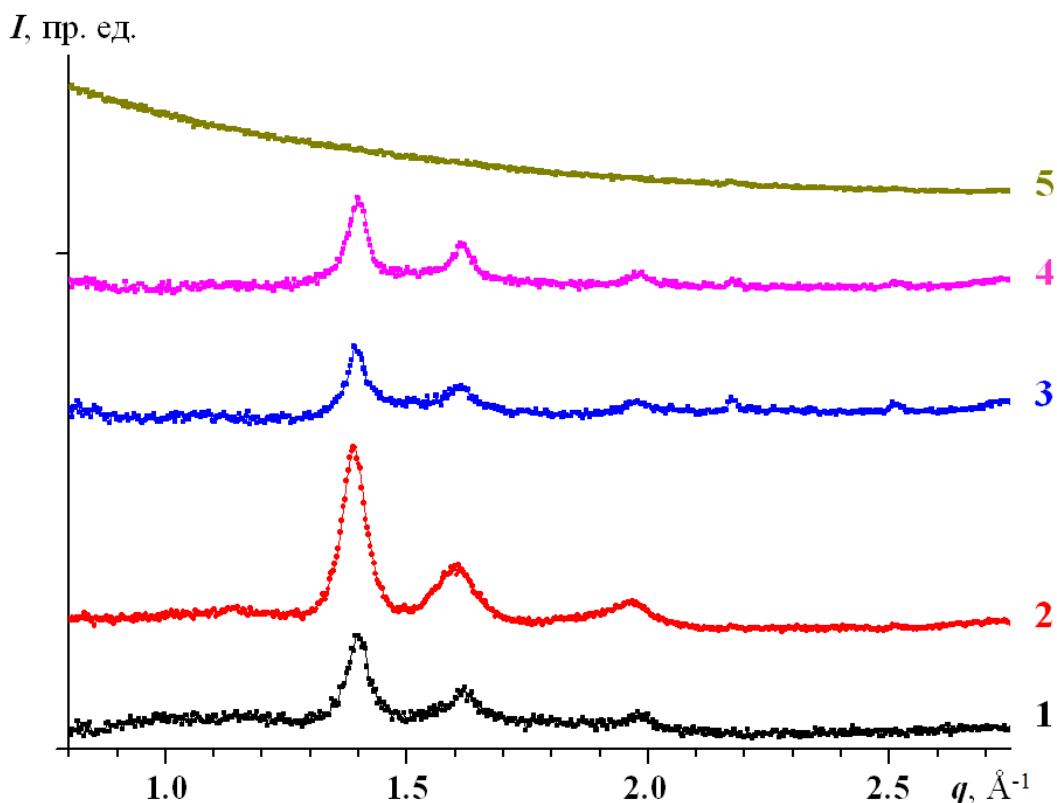


Рисунок 113. Картины рентгеновского рассеяния в больших углах для соединений XLIII (1), XLIV (2), XLV (3), XLVI (4), XLVII (5).

Рассчитанные по уравнению (141) значения площади поперечного сечения для дендримеров различных генераций приведены в таблице 13. Видно, что вплоть до третьей генерации изученные дендримеры проявляют хорошие полупроводниковые свойства в органических тонкоплёночных транзисторах с отношением токов включения/выключения порядка $10^5 \div 10^6$ и

порогом включения, близким к 0 В. Подвижность носителей заряда, достигнув значения $0.02 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ для соединения **XLIII** (G0), уменьшается с увеличением номера генерации дендримера, что хорошо коррелирует с увеличением площади сечения их кристаллической решетки. Интересно отметить, что **XLVII** (G5-115) не обнаруживает заметного полевого эффекта; в нем же не наблюдается какого-либо кристаллического упорядочения: по-видимому, с увеличением плотности тиофеновых блоков на периферии увеличивается количество дефектов упаковки. Свободные носители заряда претерпевают рассеяние на таких дефектах, что делает невозможной передачу заряда на дальние (по сравнению с размером молекулы) расстояния, поэтому измеренная подвижность электрических зарядов в таких пленках пренебрежимо мала.

Таблица 13. Основные структурные и электрофизические параметры исследованных дендримеров на основе α - α' -диалкилкватротиофена

Соединение	$d_{11}, \text{ \AA}$	$d_{20}, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$S, \text{ \AA}^2$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$\beta \cdot 10^{-3}, \text{ К}^{-1}$
XLIII (G0)	4.491	3.886	7.772	5.503	42.77	0.02	46.5	23.3	-6.7
XLIV (G1)	4.519	3.922	7.844	5.529	43.37	0.0013	51.9	26.0	9.3
XLV (G3)	4.521	3.921	7.842	5.533	43.39	0.0004	63.1	31.6	2.7
XLVI (G5-60)	4.494	3.892	7.784	5.504	42.843	0.002	63.1	36.8	5.9
XLVII (G5-60)	—	—	—	—	—	~ 0	70.7	35.4	5.9

Важно отметить, что тетрамер **XLIII** не только обладает высокими полупроводниковыми свойствами, но и характеризуется хорошим пленкообразованием. Как показано методами оптической (рис. 114а) и атомной силовой микроскопии (рис. 114б), он покрывает большую часть подложки однородным слоем, хотя наблюдается небольшое число дырок

(~15 %) из-за несмачивания раствора – типичной проблемы при получении пленок растворным методом [405,406]. Высота ступеньки на рис. 114б составляет 5.3 нм, что чуть больше, чем половина сложенной пополам молекулы **XLIII**. Таким образом, присоединение кватротиофеновых фрагментов к карбосилановому разветвляющему центру посредством гибких спейсеров действительно улучшает способность кватротиофенов к пленкообразованию, позволяя получать однородные функциональные материалы, обладающие сравнительно высокими полупроводниковыми свойствами.

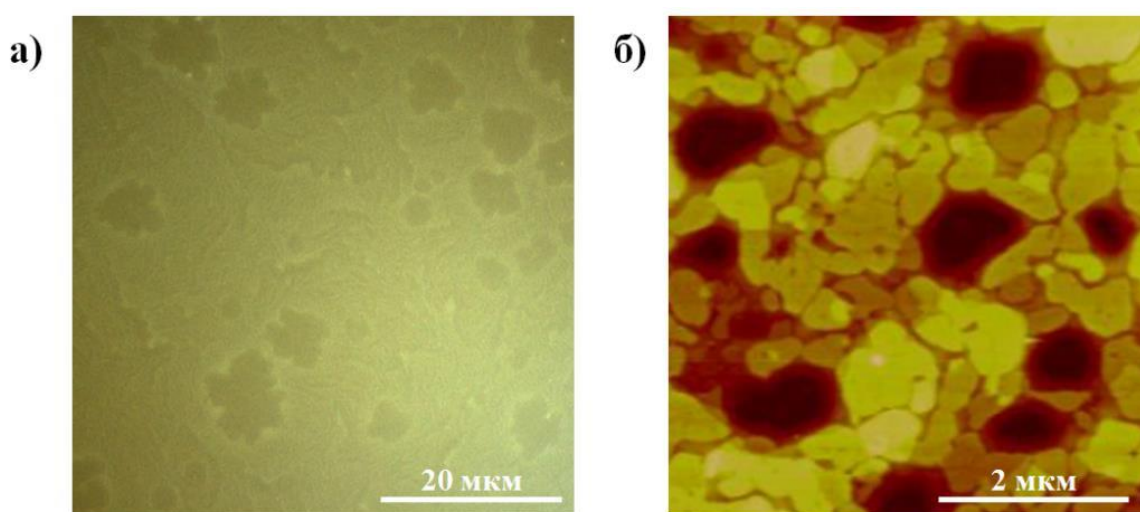


Рисунок 114. Оптические микрофотографии (а) и атомная силовая микроскопия (б) для пленок соединения **XLIII**.

Наличие смектической упаковки в образцах дендримеров **XLIII** – **XLVI** было показано методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Так, например, для тетрапода **XLIII** характерно наличие двух рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям $d = 46.5$ и 23.25 \AA (рис. 115а). Важно отметить, что половина длины молекулы этого соединения в выпрямленном состоянии также составляет $l = 46.5 \text{ \AA}$. Поэтому наблюдаемые факты можно описать моделью, представленной на рис. 115б. Основной чертой слоевой структуры, формируемой дендримерами нулевого поколения – молекулами соединения **XLIII** – является выпрямленная или почти выпрямленная конформация молекул в слое. Взаимодействие олиготиофеновых блоков приводит к формированию протяженных областей,

упаковка которых соответствует кристаллической структуре политиофена. Расстояние между такими кристаллитами составляет около 47 Å. Поэтому при комнатной температуре, когда сформированная смектическая фаза не отличается высокой регулярностью, в образце наблюдается чередование областей пониженной (алифатические окончания) и повышенной электронной плотности (олиготиофеновые фрагменты), находящиеся на равном расстоянии друг от друга. Период такого чередования определяется химической структурой молекулы – соотношением длин алифатических окончаний, кватротиофеновых фрагментов и алифатических спейсеров. В случае указанного соединения **XLIII** он составляет ровно половину длины молекулы. Таким образом, можно считать, что наблюдаемые малоугловые рефлекссы соответствуют межплоскостным расстояниям d_{002} и d_{004} смектической фазы.

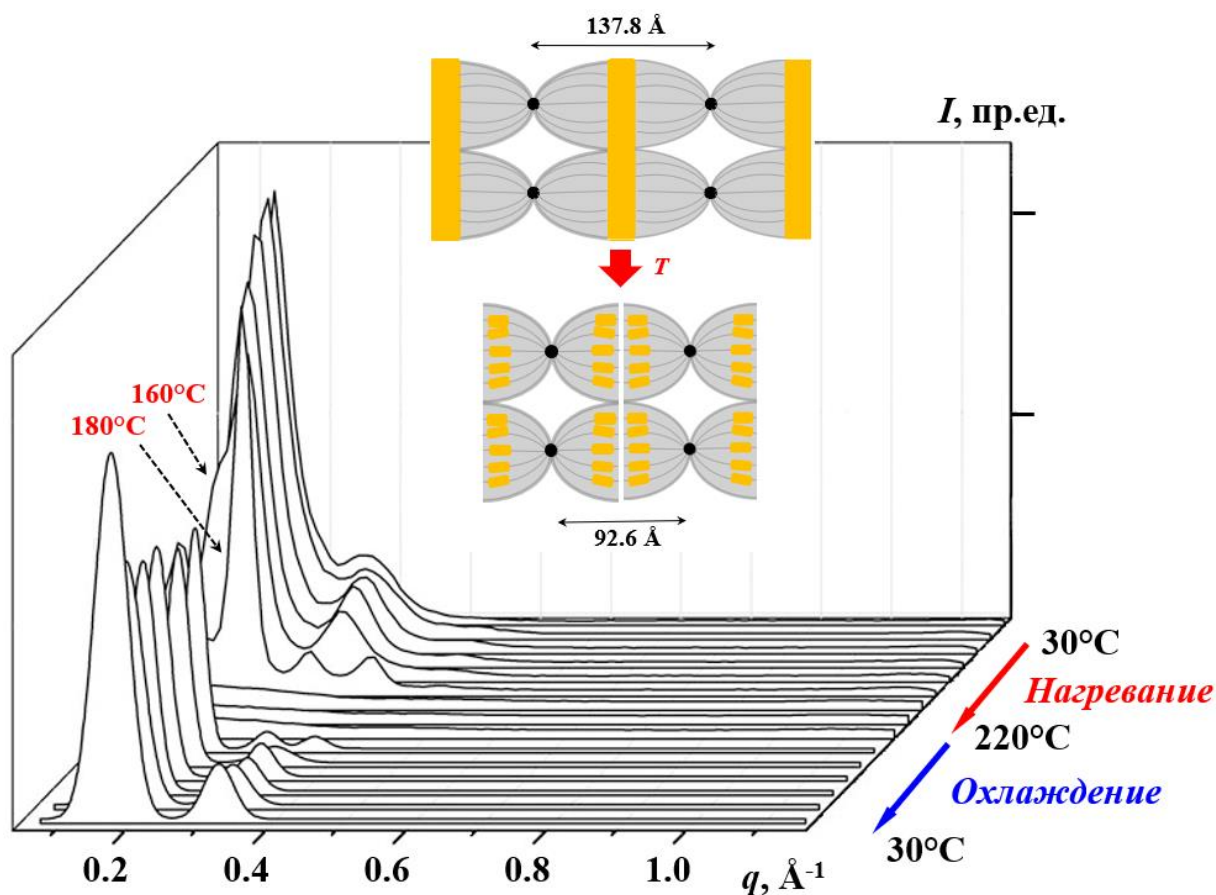


Рисунок 115. Рентгенограммы малоуглового рассеяния образцов соединения **XLIII** в цикле нагревание до температуры плавления – охлаждение. На вставке – схема строения смектической фазы, формируемой указанным соединением (сверху), и перехода в высокотемпературную смектическую мезофазу.

При нагревании наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния с коэффициентом линейного расширения $\beta = -6.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Отрицательный коэффициент температурного расширения характерен для жидкокристаллических материалов [88,261]. Этот эффект связан с накоплением в алифатических окончаниях молекулы гош-конформеров и, соответственно, их скручиванием.

Дендримеры нулевого и первого поколения формируют при комнатной температуре смектические мезофазы сходной структуры: на рентгенограмме **XLIV** присутствуют два рефлекса, соответствующие второму и четвертому порядкам отражения от слоевой упаковки ($d = 51.8$ и 25.9 \AA), поскольку длина молекулы дендримера **XLIV** в полностью выпрямленном состоянии составляет 51.8 \AA . Температура его изотропизации составляет 210°C .

Смектическая фаза **XLV** также характеризуется двумя рентгеновскими рефлексами, соответствующими межплоскостным расстояниям $d = 68.9$ и 34.4 \AA . Первое межплоскостное расстояние хорошо соотносится с половиной длины молекулы дендримера **XLV**. При нагревании до 180°C , однако, наблюдается фазовый переход, после которого на малоугловых дифрактограммах соединения наблюдается четыре рефлекса, соответствующих четырем порядкам отражения от смектической структуры с межслоевым расстоянием $L = 92.6 \text{ \AA}$. Одновременно полностью исчезают большеугловые рефлексы кристаллической упаковки олиготиофеновых фрагментов. Кроме того, важно отметить, что, как показало молекулярное моделирование, дендримеры **XLV** представляют собой шарообразные или слегка вытянутые объекты, линейные размеры которых составляют $85 \div 95 \text{ \AA}$.

Таким образом, механизм описанного выше фазового перехода можно представить себе следующим образом. Как уже было отмечено выше, участки кристаллической субфазы, составленные из олиготиофеновых фрагментов, представляют собой протяженные жесткие области, между которыми заключены области «мягкой» аморфной фазы.

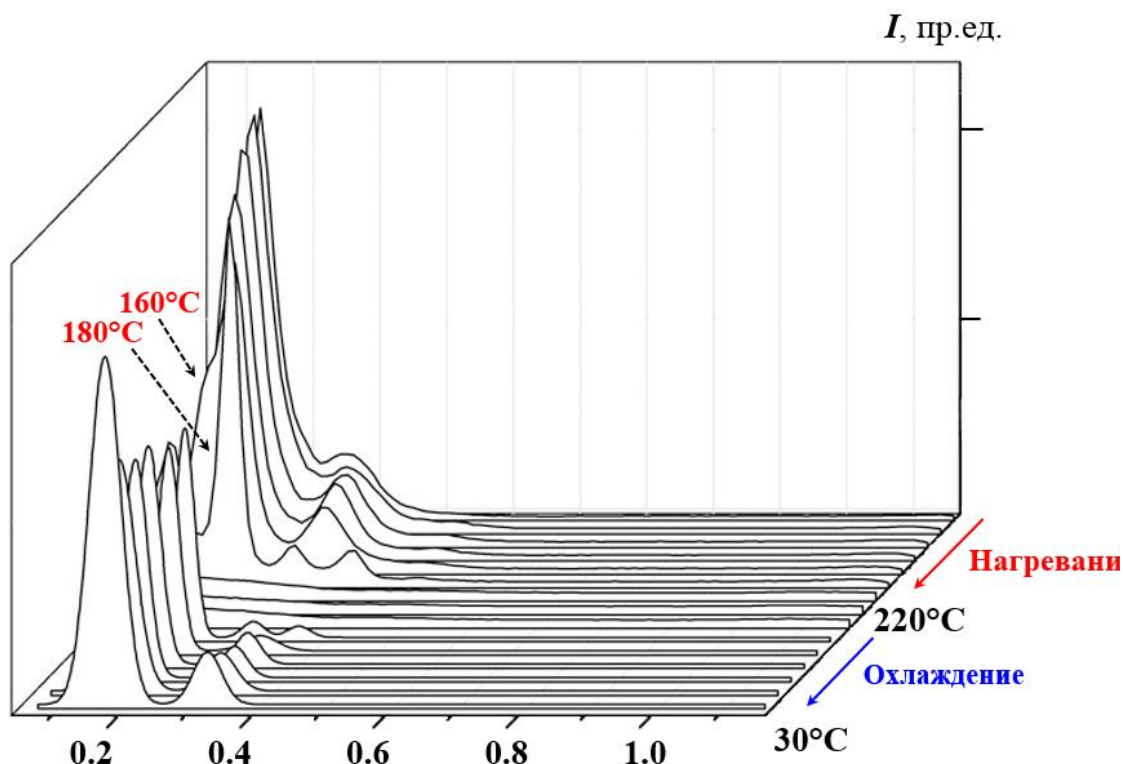


Рисунок 116. Рентгенограммы малоуглового рассеяния образцов XLV в цикле нагревание до температуры плавления – охлаждение (а) и строение смектической фазы, формируемой в нем.

Повышение температуры приводит к повышению энтропийной составляющей свободной энергии таких систем – наличие большого количества вытянутых додецил-силоксан-додецильных участков становится при нагревании все менее и менее выгодным. Повышение поверхностного натяжения на границе алифатических и олиготиофеновых участков вносит дополнительный вклад в плавление последних при 180°C – исчезают большеугольные рефлексы решетки политиофена. В результате разрушения жестких сцепок между отдельными молекулами соединения, взаимодействие между ними уменьшается, и дендроны приобретают форму клубка размером около 90 Å и составляют слоевую высокотемпературную смектическую мезофазу, которая, однако, не является устойчивой и быстро претерпевает изотропизацию при дальнейшем повышении температуры.

В связи с этим, особое внимание следует уделить картине малоуглового рентгеновского рассеяния для соединения XLV при температуре 160°C, предшествующей переходу. Видно, что на левом плече основного пика 002 высокотемпературной фазы ($d = 51.4 \text{ \AA}$) появляется другой рефлекс,

соответствующий межплоскостному расстоянию 68.5 \AA , который при повышении температуры дрейфует в область меньших значений волнового вектора и связанный, вероятно, с формированием высокотемпературной смектической разупорядоченной фазы. Из рис. 116 видно, что фазовое поведение образцов **XLV** полностью обратимо.

Дендримеры пятого поколения – **XLVI** и **XLVII** – отличаются друг от друга различным количеством концевых кватрофиофен-гексильных групп (60 и 115 соответственно, из максимально возможных 128). Выше мы уже описали существенное различие в формировании этими дендримерами кристаллической субфазы. Однако в малоугловой области картины рентгеновского рассеяния для них чрезвычайно похоже. Оба соединения формируют смектическую мезофазу, характеризующимся значительным диффузным рассеянием в самых малых углах (наличие неоднородностей – микропор и микротрещин) и двумя кристаллографическими рефлексами, соответствующими межплоскостным расстояниям около 63 и 32 \AA . Изотропизация в них наступает при $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

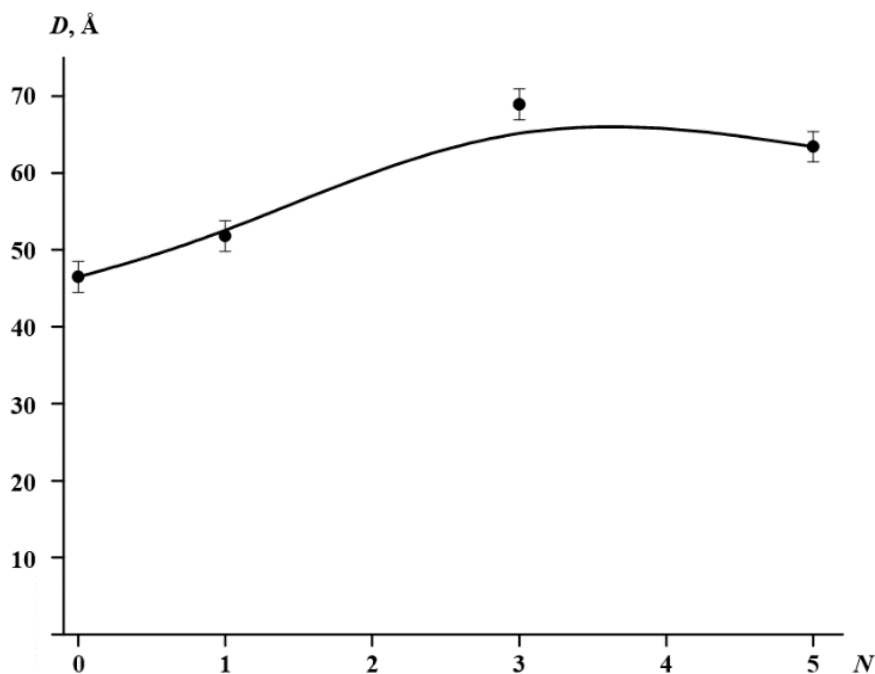


Рисунок 117. Зависимость межслоевого расстояния в смектической фазы карбосилановых дендримеров на основе α - α' -диалкилкватрофиофена.

Интересной представляется смектическая фаза, сформированная соединением **XLVII**. Как было показано в начале настоящей статьи, в ней, в отличие от других исследованных нами дендримеров, не образуется кристаллическая субфаза. Однако поскольку фазовое поведение образцов **XLVI** и **XLVII** схоже, необходимо предположить, что образцы соединения **XLVII** также организует достаточное количество сцепок с соседними дендронами за счет пи-стекинга олиготиофеновых фрагментов. Однако такие сцепки, вследствие формы дендрона, уже не могут формировать отдельной субфазы.

Рассмотрим зависимость межслоевого расстояния смектической фазы от номера генерации дендримера (рис. 117). Видно, что оно увеличивается с ростом генерации дендримера вплоть до третьей со скоростью 7.26 \AA на генерацию. Напомним, что переход от дендримера одного поколения к следующему сопровождается увеличением каждой ветви на силан-пропильную группу длиной 5.27 \AA . Таким образом, в полностью вытянутой конформации длина дендримера должна увеличиваться на $(5.27 \times 2 \times \cos \gamma) \text{ \AA}$, где γ – отклонение ветви от «главной плоскости» дендримера. Нетрудно рассчитать, что этот угол составляет 43° . Дальнейшее увеличение номера генерации не приводит к росту межслоевого расстояния, что связано, как мы уже отмечали выше, с энтропийной невозможностью дендримеров высоких генераций удерживать плоскую конформацию.

Таким образом, высокие полупроводниковые свойства материалов на основе производных α, α' -диалкилолиготиофена связаны с формированием в них слоевых смектических структур, в которых области, насыщенные алифатическими окончаниями и отличающиеся низкой степенью порядка, чередуются с кристаллитами, составленными из олиготиофеновых фрагментов, характеризующихся кристаллической упаковкой типа «елочка». Наличие достаточно длинных алифатических окончаний значительно упрощает формирование таких кристаллитов, позволяя ароматическим фрагментам легко находить друг друга, не совершая значительных

перемещений в материале. Даже в дендримерах достаточно высоких генераций описанная смектическая упаковка является термодинамически предпочтительной в широком диапазоне температур. Лишь при достижении пятой генерации с увеличением плотности тиофеновых блоков на периферии увеличивается количество дефектов упаковки, и слоевая упаковка теряется. Кроме того, кватротиофеновые дендримеры способны к пленкообразованию, позволяя получать однородные функциональные материалы. В то же время, с технологической точки зрения, предпочтительным представляется использование не слишком разветвленных структур, поскольку использование дополнительных синтетических шагов при синтезе дендримеров более высоких генераций не приводит к улучшению полупроводниковых свойств материала.

6.4. Сравнительный анализ тонких пленок на основе α - α' -диалкилквинкветиофена, полученных различными методами изготовления

Необходимо отметить, что высокие свойства материала, особенно полимерного, или, в общем случае, макромолекулярного, сами по себе не обеспечивают его удачное применение, поскольку важную роль играет также надмолекулярная организация, которая, в свою очередь, определяется технологией переработки материала в изделие. Для сравнительно быстрого приготовления самоорганизующихся тонких органических полупроводящих пленок можно использовать различные подходы: техника Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), полив вращающейся подложки (*spin-coating*, ПВП), а также метод полива подложки (ПП). В качестве прекурсора использовали хлор[11-(5''''-этил-2,2':5',2'':5''',2''':5''',2''''-квинкитиофен-5-ил)ундецил] диметилсилан (далее – квинкветиофенхлорсилан) (XLVIII), формирующий стабильные химические связи с активированной поверхностью кремниевой подложки благодаря высокой реакционной способности хлорсиланового фрагмента (рис. 118) [407,408].

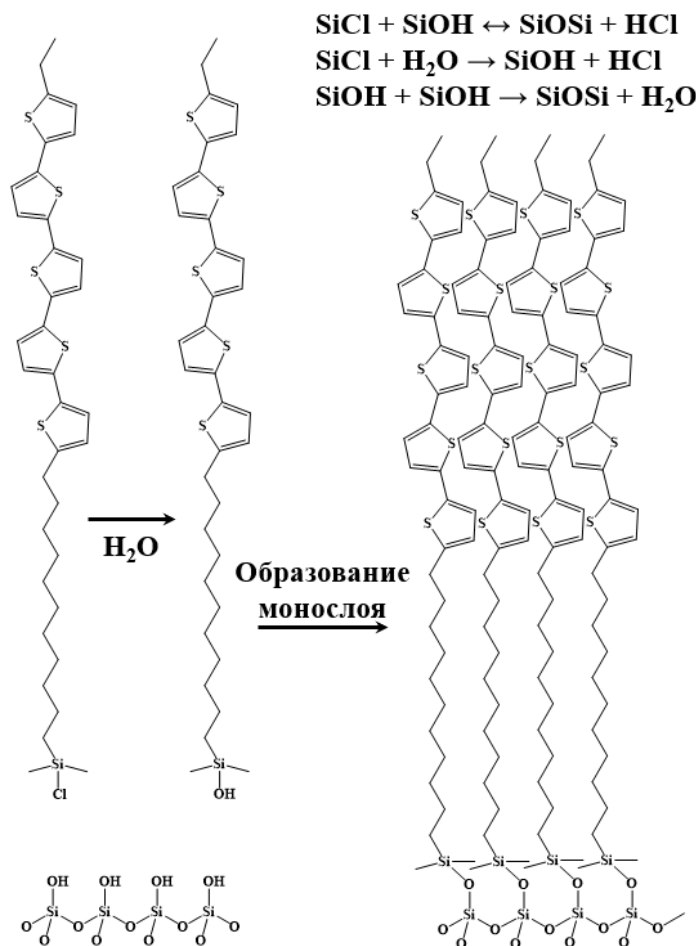


Рисунок 118. Схема формирования монослоя с образованием химических связей между активированной кремниевой подложкой и молекулами XLVIII.

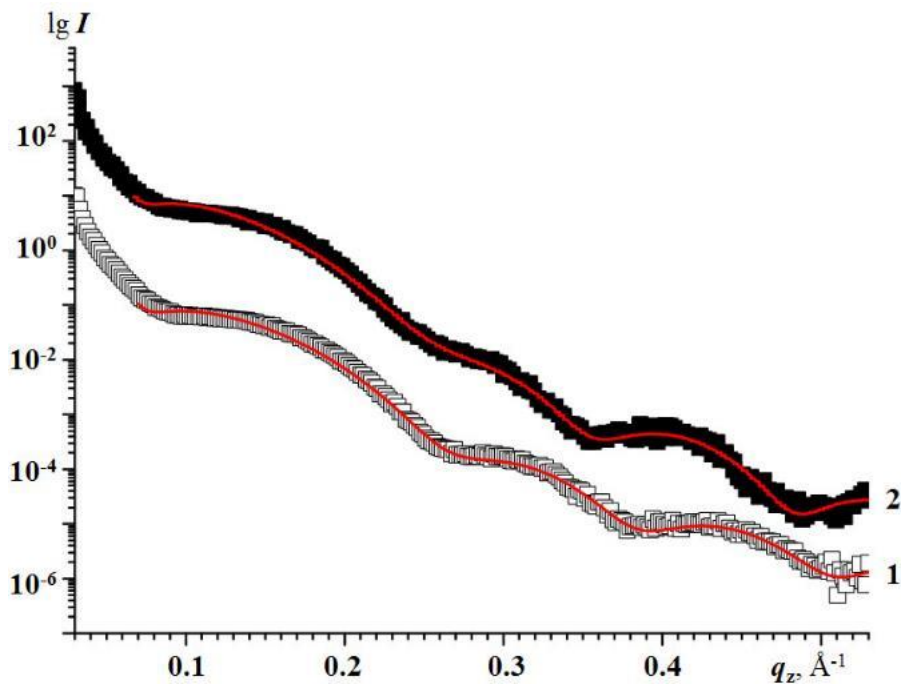


Рисунок 119. Кривые рентгеновской рефлектометрии для пленок Ленгмюра-Блоджетт, полученных из растворов соединения XLVIII (концентрация 0.33 г/л) при давлениях 30 мН/м (1) и 40 мН/м (2). Для удобства последняя кривая сдвинута по оси I в логарифмическом масштабе. Лучшее стохастическое приближение показано кривыми красного цвета.

Структуру и надмолекулярную организацию полученных покрытий исследовали методами рентгеновской рефлектометрии (рис. 119) и рентгеновской дифракции в скользящих углах отражения. Восстановление электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности (рис. 120) показало, что в монослое можно выделить два подслоя разной плотности.

Ближний к кремниевой подложке ($\rho_e = 0.67 \text{ e}/\text{\AA}^3$) подслой – область алифатических окончаний с низкой электронной плотностью ($\rho_e = 0.342 \text{ e}/\text{\AA}^3$), в то время как дальний имеет гораздо более высокую электронную плотность ($\rho_e = 0.566 \text{ e}/\text{\AA}^3$) и содержит квинкветиофеновые окончания. Такая плотная упаковка олиготиофеновых фрагментов обуславливает хорошие электронные свойства полученных пленок. Экспериментальные данные находятся в отличном соответствии с теоретическими рефлектометрическими кривыми. Сравнение структурных параметров подслоев, полученных при различных давлениях, с учетом геометрических ограничений и данных молекулярного моделирования (контурная длина 5Т фрагментов составляет 19.8 \AA , а ундецильных 13.3 \AA , и т.д.) указывает на увеличение толщины олиготиофенового домена при увеличении поверхностного давления за счет уменьшения наклона олиготиофенов по отношению к нормали плоскости с 22° до 13° . Толщина алифатического домена остается практически неизменной.

Изменение структуры монослоя при увеличении поверхностного давления переноса показаны на рис. 120. Стоит отметить, что похожий наклон в 13° наблюдался после отжига полученного монослоя из раствора того же соединения в толуоле, в то время как в свежеприготовленном самоорганизованном монослое не наблюдается наклона квинкветиофеновых фрагментов. Следовательно, можно сказать, что метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет достичь высокой площади заполнения и уменьшения угла наклона тиофеновых блоков к поверхности пленки при увеличении поверхностного давления, что чрезвычайно важно для высокого уровня электронных свойств.

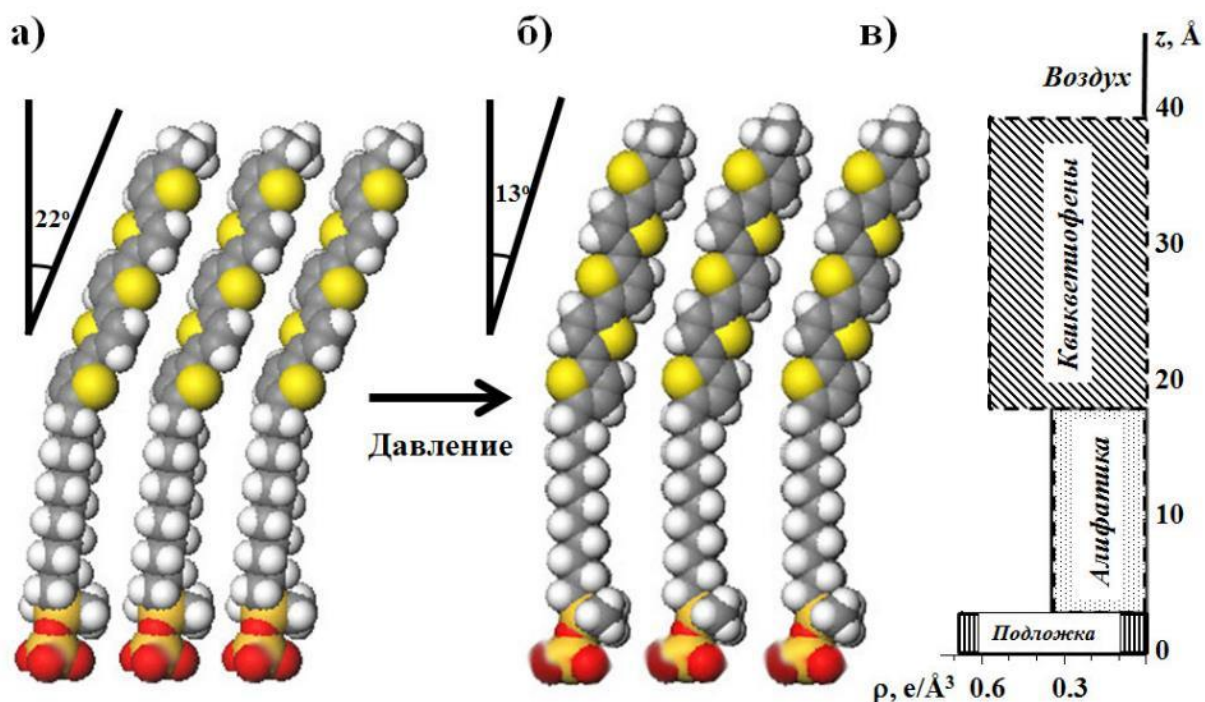


Рисунок 120. Молекулярные модели ЛБ-монослоя XLVIII при 30 мН/м (а) и 40 мН/м (б). (в) – распределение электронной плотности вдоль оси z перпендикулярной поверхности подложки.

Для пленок квинкветиофенхлорсилана, полученных методом ПВП, было показано, что наиболее совершенная кристаллическая структура наблюдается при концентрации раствора 0.6 г/л. На их двумерных рентгенограммах в скользящих углах отражения наблюдаются три брегговских рефлекса (рис. 121а), соответствующих межплоскостным расстояниям 4.505, 3.893, и 3.142 Å, что является характерным для упаковки политиофенов «елочкой». Слабый узкий круговой рефлекс соответствует сигналу от незаполненной подложки ($d = 4.134$ Å). Важно отметить, что, согласно данным АСМ, процедура ПВП приводит к образованию больших островов, которые не покрывают значительную часть подложки. Подобное заключение может быть сделано не только на основе данных рентгеноструктурного анализа, но и из характерной формы кривой рефлектометрии (рис. 121в), на которых хорошо виден брегговский рефлекс. Подобный широкий рефлекс образуется, когда несколько монослоев накладываются друг на друга, образуя большие пирамидальные острова на поверхности субстрата. Высота монослоя, рассчитанная из положения брегговского рефлекса, составляет примерно 40.5 Å, что хорошо совпадает с толщиной пленок, полученных методом

Ленгмюра-Блоджетт. Следовательно, несмотря на небольшое химическое связывание молекул монослоя с подложкой, этот метод при оптимальных условиях позволяет получать пленки с полным заполнением и ортогональной ориентацией молекул квинкветиофенхлорсилана. Однако важно отметить, что для приготовления многослойных пленок необязательно использовать функционализированные хлорсилановые молекулы, похожие результаты могут быть получены и на нефункциональных молекулах, таких как α, α' -диалкилолиготиофены. Более того, активный слой пленки, приготовленной из молекул квинкветиофенхлорсилана с помощью метода ПВП, может содержать негидролизированные хлорсилановые группы, которые могут ухудшить электрические свойства пленки.

Таким образом, показано, что использование метода Ленгмюра-Блоджетт является многообещающим для приготовления высокоупорядоченных монослоев кремнийорганических функционализированных квинкветиофенов с вертикальной ориентацией тиофеновых фрагментов, в то время как полив подложки и полив вращающейся подложки не обеспечивают полного однородного покрытия подложки.

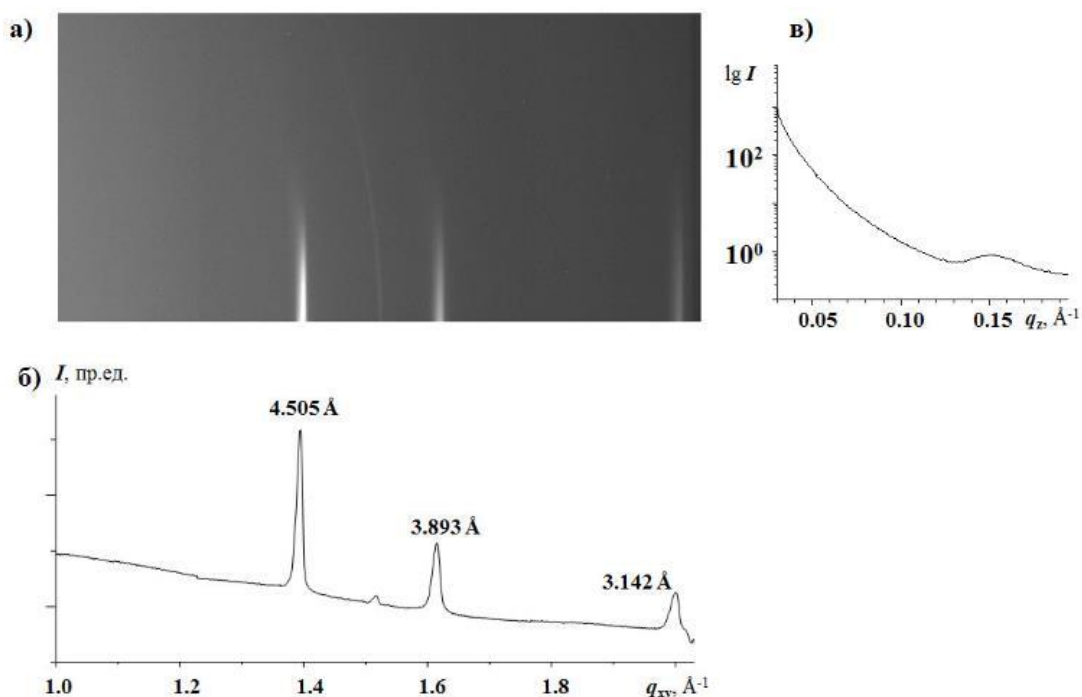


Рисунок 121. Двумерная рентгенограмма для пленок соединения **XLVIII** в скользящих лучах отражения (а), ее радиальный скан (б), и кривая рефлектметрии (в) для пленок квинкветиофенхлорсилана, полученных методом ПВП.

6.5. Структура пленок соединения XXXVII (D2-Und-4T-Hex), полученных с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт

Рассмотрим образование тонких пленок соединением, обладающим одним из лучших значений подвижности электрических зарядов из представленных в таблице 12 – соединением XXXVII (D2-Und-4T-Hex). Однородные гомогенные пленки были изготовлены методом Ленгмюра-Блоджетт. Исследование перенесенных на твердый субстрат при разном поверхностном давлении ($\pi = 8$ и 25 мН/м) слоев методом атомной силовой микроскопии показало, что их толщина составляет 4.5 нм. На рефлектометрических кривых полученных пленок (рис. 122) наблюдаются два слабо выраженных минимума, соответствующих толщине $d = 45.5$ Å. Поскольку половина длины молекулы в полностью вытянутой конформации составляет 43.2 Å, можно предположить, что полученные монослои представляют собой результат самоорганизации таких сегментов, присоединенных к кремниевой подложке за счет силосановых групп. Таким образом, можно предположить, что молекулы исследованного соединения в монослое чаще всего сложены пополам.

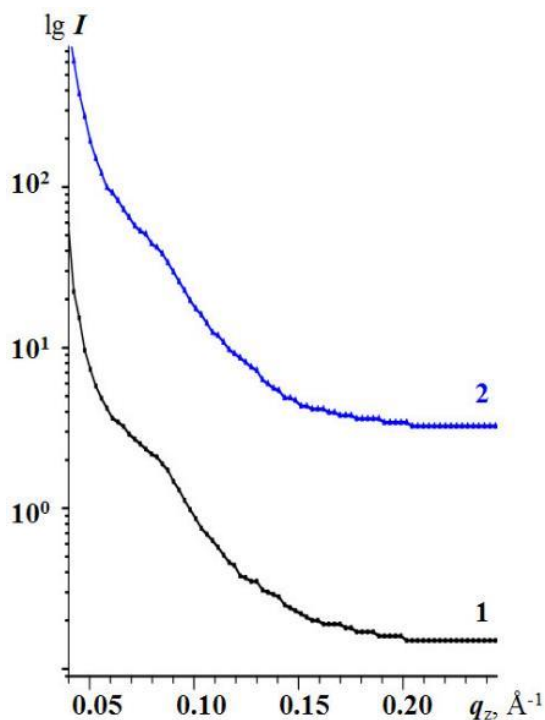


Рисунок 122. Кривые рентгеновской рефлектометрии для ленгмюровских пленок соединения XXXVII, полученных при поверхностном давлении $\pi=8$ мН/м (1) и 25 мН/м (2).

Как было отмечено выше, движущей силой самоорганизации полученных ленгмюровских пленок исследованного соединения является π - π взаимодействие олиготиофеновых фрагментов, в результате которого наблюдается формирование двумерной прямоугольной центрированной решетки, параметры которой близки к параметрам кристаллической решетки политиофена [400]. На картинах рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения для ленгмюровских пленок, полученных при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м (рис. 123) наблюдается развитие двумерной кристаллической решетки с параметрами $a = 7.96$ Å и $b = 5.65$ Å. В таблице 14 указаны межплоскостные расстояния, рассчитанные из наблюдаемых рефлексов, и параметры кристаллической решетки для тонких пленок исследованного соединения, блочных образцов того же материала [399], а также для кристаллического политиофена.

Таблица 14. Наблюдаемые рефлексы и параметры кристаллической решетки для тонких пленок, блочного состояния соединения **XXXVII**, а также для политиофена

	Тонкие пленки	Блочное состояние	Политиофен
d_{110} , Å	4.63	4.53	4.52
d_{200} , Å	3.99	3.99	3.92
d_{210} , Å	3.27	3.23	3.19
a , Å	7.98	7.98	7.83
b , Å	5.69	5.52	5.52

Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать несколько важных выводов. Значение параметра a , одинаковое для тонких пленок и блочного состояния исследованного соединения, выше, чем в чистом политиофене, за счет влияния алифатических спейсеров. В то же время параметр b фактически одинаков в блочном состоянии исследованного материала и политиофена, в тонких пленках он выше на 3.1 %.

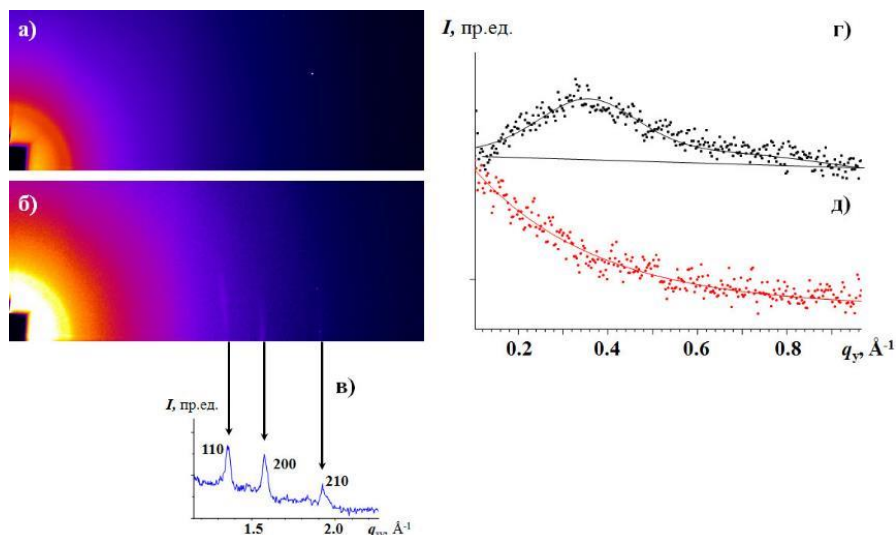


Рисунок 123. Картины рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения для Ленгмюровских пленок исследованного соединения **XXXVII**, полученных при поверхностном давлении $\pi = 8$ мН/м (а) и 25 мН/м (б). На графике (в) показан скан интенсивности рассеяния вдоль направления q_x . г) и д) – распределение интенсивности вдоль брегговских рефлексов 110 и 200 соответственно.

Этот факт можно объяснить, сравнивая азимутальную форму брегговских рефлексов 110 и 200 (рис. 123а). Рефлекс 200 практически перпендикулярен оси q_x , в то время как рефлекс 110 значительно наклонен к ней. Таким образом, в тонкой пленке при наблюдении кристаллической решетки вдоль вектора \mathbf{a} кватротиофеновые фрагменты перпендикулярны к поверхности субстрата, директор их наклона близок к направлению вектора \mathbf{b} . Величина наклона, составляющая 14° , сходна с наклоном квинкветиофеновых фрагментов в тонких пленках исследованного ранее соединения **XLVIII** [407]. Кроме того, рассчитывая изменение параметра b из наблюдаемого наклона олиготиофеновых фрагментов, можно получить

$$\frac{\Delta b}{b} = \frac{1}{\cos \varphi} - 1 = 3.1\% \quad (142)$$

Близость значений Δb , полученных двумя независимыми методами (из положения брегговских рефлексов с одной стороны, и из наклона кватротиофеновых фрагментов с другой), позволяет утверждать с высокой точностью, что директор наклона совпадает с направлением вектора \mathbf{b} кристаллической решетки. Высота кристаллитов, оцененная из азимутальной полуширины рефлекса 110, составляет 19 \AA . Это значение находится в хорошем соответствии с длиной кватротиофеновых фрагментов (17 \AA).

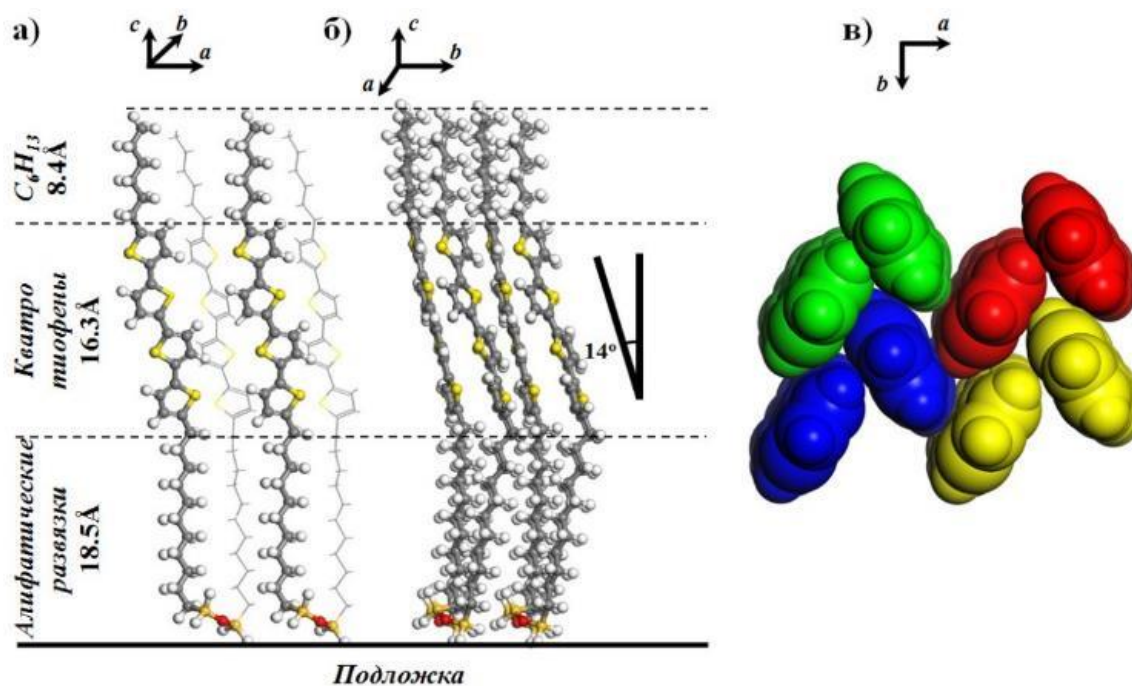


Рисунок 124. Структура монослоя соединения XXXVII, полученного методом Ленгмюра-Блоджетт. Проекция *ac* (а), *bc* (б) и *ab* (в). На рис. в) олиготиофеновые фрагменты, выделенные одним цветом, принадлежат одной и той же молекуле.

Результаты молекулярного моделирования (рис. 124) подтверждают выводы, полученные методом рентгеноструктурного анализа. Представленная модель включает в себя формирование кристаллической субрешетки, в которой наклоненные (14° относительно нормали к субстрату) кватертиофеновые фрагменты одной и той же молекулы расположены вдоль кристаллографического вектора *b*.

Были исследованы также особенности процесса коллапса монослоя. На рис. 125 показаны картины рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения, полученные для таких пленок. Наблюдаются два набора рефлексов, обозначенные на скане интенсивности различными типами стрелок. Один из них характеризует кристаллическую решетку кватертиофена, описанную выше. Рефлексы этого набора сравнительно слабые и широкие, их положения совпадают с положениями, указанными в первом столбце таблицы 14. Другой набор состоит из узких и сравнительно сильных рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям 4.25, 3.82 и 3.19 Å. Можно предположить, что они относятся к сходной

кристаллической решетке олиготиофена, обладающей, однако, значительно большим углом наклона по отношению к нормали субстрата. Средняя толщина пленок, измеренная методом рентгеновской рефлектометрии, составляет 75 Å, что хорошо соответствует длине молекулы исследованного соединения в выпрямленной конформации. Следовательно, различные наборы рефлексов принадлежат к различным слоям материала: молекулы второго, третьего и следующих слоев фактически присоединяются к другому субстрату, чем молекулы первого слоя. Поэтому для полислоевых пленок достаточно часто наблюдаются два типа кристаллитов, один из которых принадлежит к нижнему слою, а другой характерен для остальных слоев.

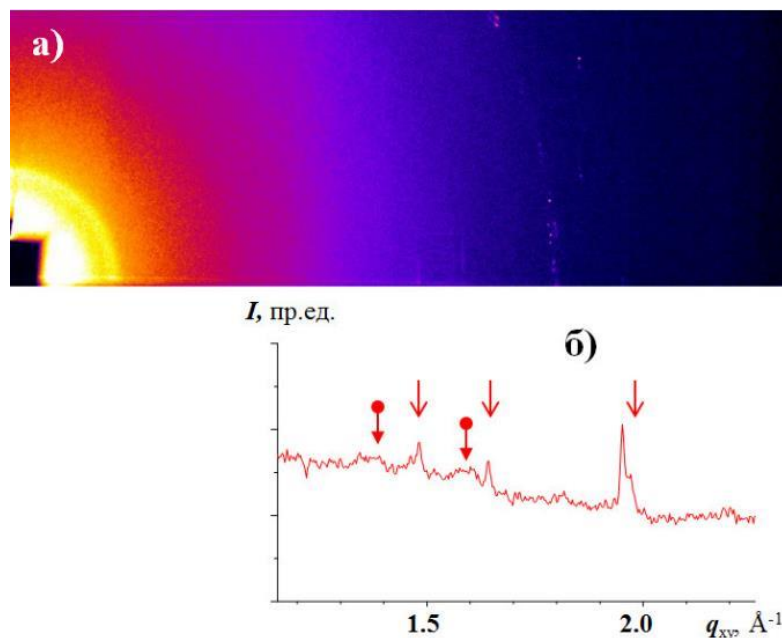


Рисунок 125. Картины рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения для ленгмюровских пленок соединения **XXXVII**, полученных при коллапсе монослоя (а). На графике (б) показан скан интенсивности рассеяния вдоль направления q_{xy} .

Таким образом, результаты, представленные в параграфах 6.3. и 6.4, показывают, что производные α - α' -диалкилолиготиофена формируют на поверхности субстрата монослой, в которых ароматические фрагменты упорядочены в кристаллическую субрешетку типа «елочка». Пи-стекинг соседних молекул в такой субрешетке обеспечивает высокие полупроводниковые свойства материала. В то же время наличие длинных алифатических окончаний не только улучшает растворимость соединений в органических растворителях, но и обеспечивает возможность для

формирования более совершенного кристаллического порядка при произвольном закреплении молекул соединения к субстрату. Сравнительный анализ мультиподов на основе кватротиофена показывает, что полное фторирование одного из гексильных окончаний (**XXXIX**, **XLII**) приводит к значительному смещению уровней ВЗМО и НСМО, однако ширина зоны поглощения фактически не меняется. При этом фторированные соединения гораздо более стабильны в атмосферных условиях, и формируют более однородные Ленгмюровские слои, обладающие бóльшим коэффициентом переноса на субстрат.

6.6. Структура пленок Ленгмюра-Блоджетт, образованных α - α' -диалкилкватротиофенами с частично фторированными алифатическими окончаниями (XXXIX**, **XLII**)**

В образцах соединения **XXXIX** наблюдается упорядоченная смектическая мезофаза с межслоевым расстоянием $D = 79.1 \text{ \AA}$ (рис. 126), хорошо соответствующим длине молекулы соединения в полностью выпрямленном состоянии. Важно отметить, что специфическое распределение электронной плотности внутри слоя – близость расстояния между олиготиофеновыми блоками одной молекулы к расстоянию между олиготиофеновыми блоками соседних молекул – приводит к характерному соотношению интенсивности рефлексов первого и второго порядка: $I_2 / I_1 = 52 \gg 1$. Можно предположить, что структура смектической мезофазы, образованной соединением **XXXIX**, совпадает со структурой, которую формирует соединение **XXXVII**.

На картинах большеуглового рентгеновского рассеяния образцов **XXXIX** при комнатной температуре наблюдается специфический набор трех рефлексов, характерный для кристаллической упаковки олиготиофена (рис. 126, вставка). Этот факт свидетельствует о наличии в смектической упаковке материала упорядоченных подслоев – кристаллитов олиготиофена.

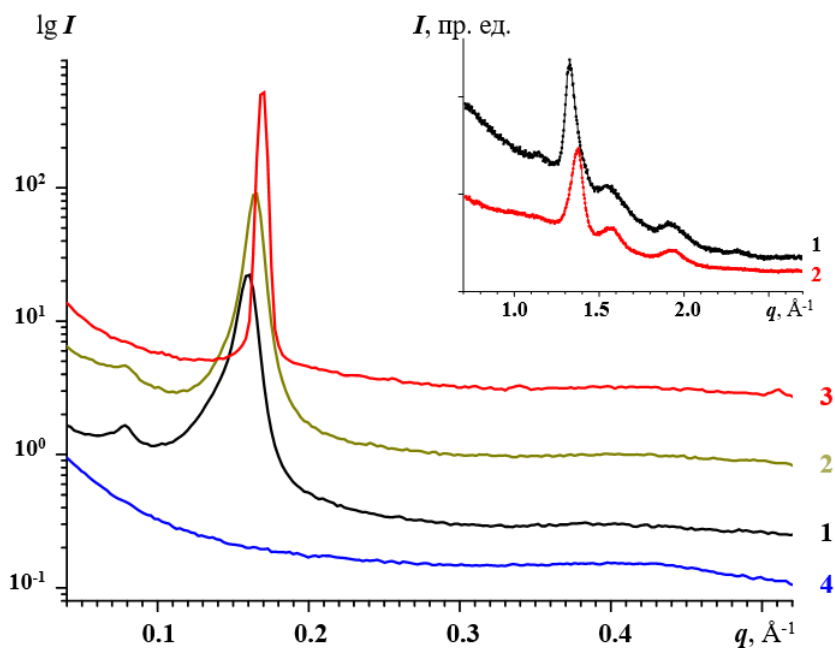


Рисунок 126. Картины малоуглового рентгеновского рассеяния для образца соединения **XXXIX** при комнатной температуре (1), 80°C (2), 120°C (3) и 160°C (4). На вставке: Картины рентгеновского рассеяния в больших углах при комнатной температуре для образцов **XXXIX** (1) и **XLII** (2).

При повышении температуры наблюдается совершенствование слоевой структуры, которое выражается в росте интенсивности рефлекса 002 и одновременном ослаблении рефлекса 001 вплоть до полного исчезновения последнего при 100°C. Межслоевое расстояние уменьшается до 74.8 Å при 100°C (соответствующий коэффициент термического расширения составляет $\beta = -7.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Кроме того, нагревание образцов сопровождается сужением кристаллографических рефлексов, вызванным увеличением размеров областей когерентного рассеяния ($L_{002} = 400 \text{ Å}$ в свежих образцах и 650 Å при 100°C). При 120°C наблюдается резкое сужение кристаллографического рефлекса 002 ($L_{002} = 950 \text{ Å}$), которое, вероятно, соответствует первому фазовому переходу на термограммах ДСК. Можно предположить, что при этой температуре нарушается порядок внутри смектических слоев. Переход порядок-беспорядок внутри супрамолекулярных агрегатов обычно сопровождается резким увеличением областей когерентного рассеяния, поскольку порядок внутри каждого агрегата (слоя) не коррелирует с порядком в соседнем агрегате, что и приводит к значительному размытию рефлексов 00*l*. В неупорядоченной смектической мезофазе наличие межслоевых

кристаллографических рефлексов обусловлено периодическими вариациями электронной плотности вдоль директора слоя, корреляция которых слабо спадает с расстоянием. Температурное поведение образцов **XXXIX** проиллюстрировано на рис. 126. Изотропизация соединения **XXXIX** наблюдается при 140°C. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа, фазовые превращения в исследованном материале обратимы.

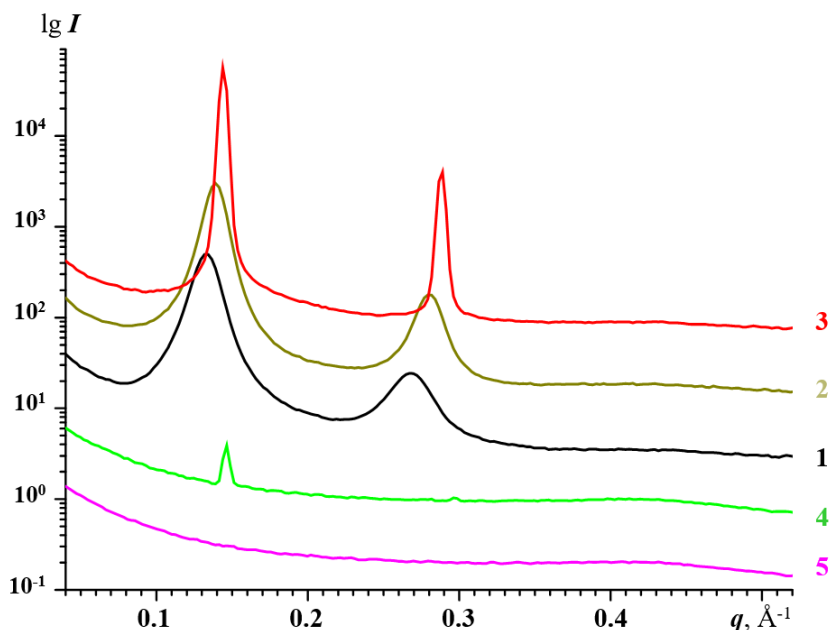


Рисунок 127. Картины малоуглового рентгеновского рассеяния для образца соединения **XLII** при комнатной температуре (1), 100°C (2), 140°C (3), 160°C (4) и 180°C (5).

Температурное поведение соединения **XLII** качественно похоже на фазовое поведение образцов **XXXIX** (рис. 127). Картины малоуглового рентгеновского рассеяния свежеприготовленных образцов тетрамера характеризуются наличием рефлексов 002 и 004, соответствующих межслоевому расстоянию $D_{002} = 47.0 \text{ \AA}$. На картинах большеуглового рентгеновского рассеяния образцов **XXXIX** при комнатной температуре наблюдается специфический набор трех рефлексов, характерный для кристаллической упаковки олиготиофена. Нагревание материала приводит к совершенствованию смектической упаковки и сокращению межслоевого расстояния до $D_{002} = 44.1 \text{ \AA}$ при 120°C ($\beta = -6.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) (рис. 128). Переход порядок-беспорядок внутри слоя наблюдается при 140°C, а при 160°C следует

изотропизация образцов. Как и в соединении **XXXIX**, фазовые превращения **XLII** обратимы.

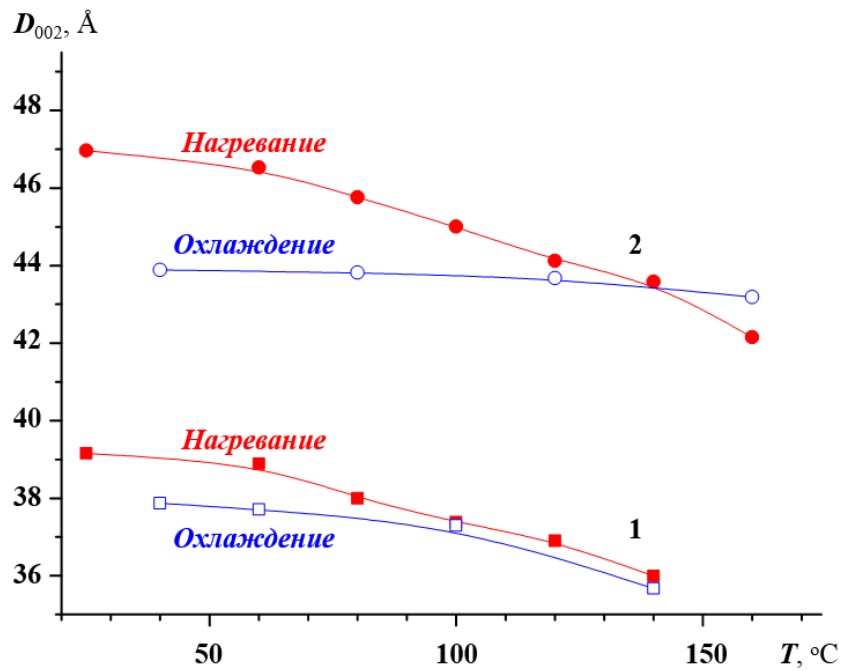


Рисунок 128. Температурная зависимость межслоевого расстояния D_{002} образцов **XXXIX** (1) и **XLII** (2).

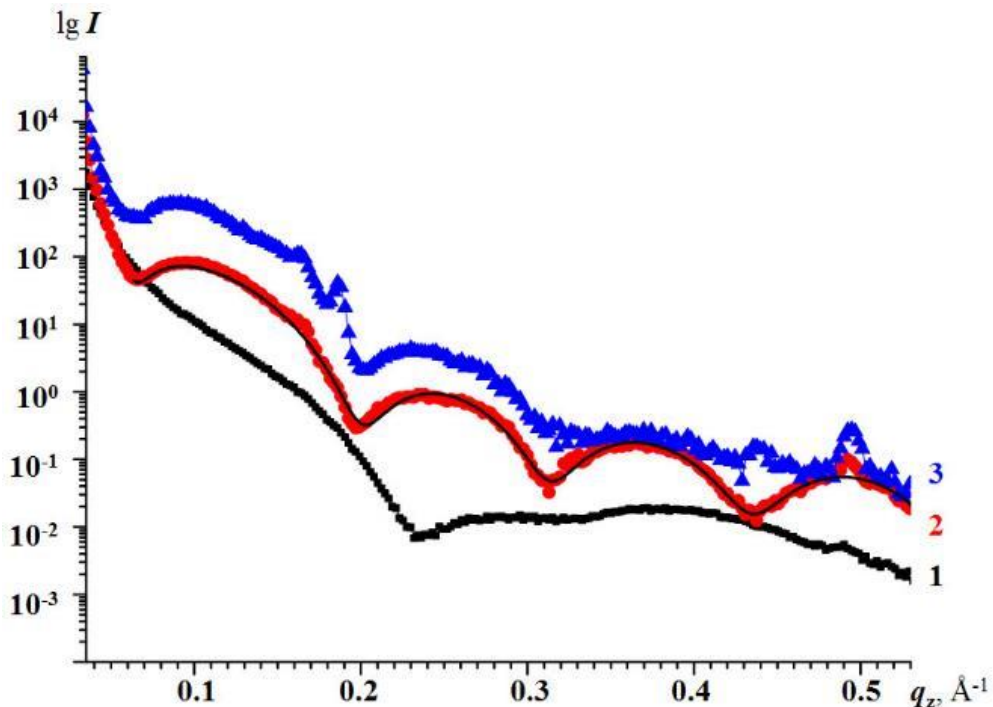


Рисунок 129. Рефлектометрические кривые для пленок **XXXIX**, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт при поверхностном давлении $\pi = 14$ мН/м (1), 24 мН/м (2), 35 мН/м (3). Для удобства визуализации, кривые (2) и (3) сдвинуты вдоль оси Oy . Тонкая черная линия соответствует рассчитанной кривой для реконструкции электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости субстрата.

Проведенные рефлектометрические исследования (рис. 129) показали, что в результате переноса пленок **XXXIX**, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, при давлении переноса $\pi = 24$ мН/м образуются выраженные однородные слои толщиной 39.8 \AA , которая хорошо соответствует половине длины молекулы соединения. При более высоком давлении переноса ($\pi = 35$ мН/м) высота слоя фактически не изменяется. В то же время, на основной кривой, форма которой изменяется незначительно, появляются модуляции, соответствующие формированию полислоев. Количество монослоев в таком полислое, оцененное из ширины модуляций, равно $5 \div 6$.

Восстановление электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности субстрата, полученное для пленок соединения **XXXIX**, сформированных при поверхностном давлении $\pi = 24$ мН/м (рис. 130), находится в хорошем соответствии с молекулярной моделью слоя. К сожалению, сравнительно высокая электронная плотность фторированных гексильных окончаний не позволяет разрешить олиготиофеновые фрагменты и наиболее удаленную от субстрата алифатическую периферию. Однако рассчитанное усредненное значение электронной плотности совпадает с высокой точностью со значением, полученным экспериментально. В то же время, важно отметить, что общая электронная плотность, для которой наблюдается наилучшая сходимость рассчитанных и экспериментальных рефлектометрических кривых, в несколько раз выше, чем общая электронная плотность, рассчитанная из площади, приходящейся на одну молекулу, и высоты слоя. Вероятнее всего, это связано с тем, что на поверхности субстрата не наблюдается однородного покрытия. Учет описанного выше несоответствия позволяет рассчитать коэффициент покрытия, который составляет 40%.

Для соединения **XLII** также характерно образование монослоев высотой $L = 42.4 \text{ \AA}$. Увеличение толщины пленки соответствует наличию одной дополнительной силоксановой развязки в тетрамере **XLII** по сравнению с димером **XXXIX**. Коэффициент покрытия субстрата материалом также

невысок и составляет около 45%. В то же время, для образцов тетрамера не наблюдается формирования полислоевой структуры.

Таким образом, можно сделать вывод, что соединения различной структуры на основе кватротиофена формируют однородные слои, в которых олиготиофеновые фрагменты образуют кристаллическую субрешетку типа «елочка» благодаря π - π взаимодействию соседних звеньев. Достаточная длина алифатической развязки обеспечивает высокую степень свободы каждого фрагмента и, соответственно, возможность подстройки олиготиофеновых блоков в кристаллическую решетку даже при произвольном присоединении молекулы мультипода к поверхности субстрата. Важно отметить, однако, что способ приготовления тонких пленок оказывает значительное влияние на их структуру.

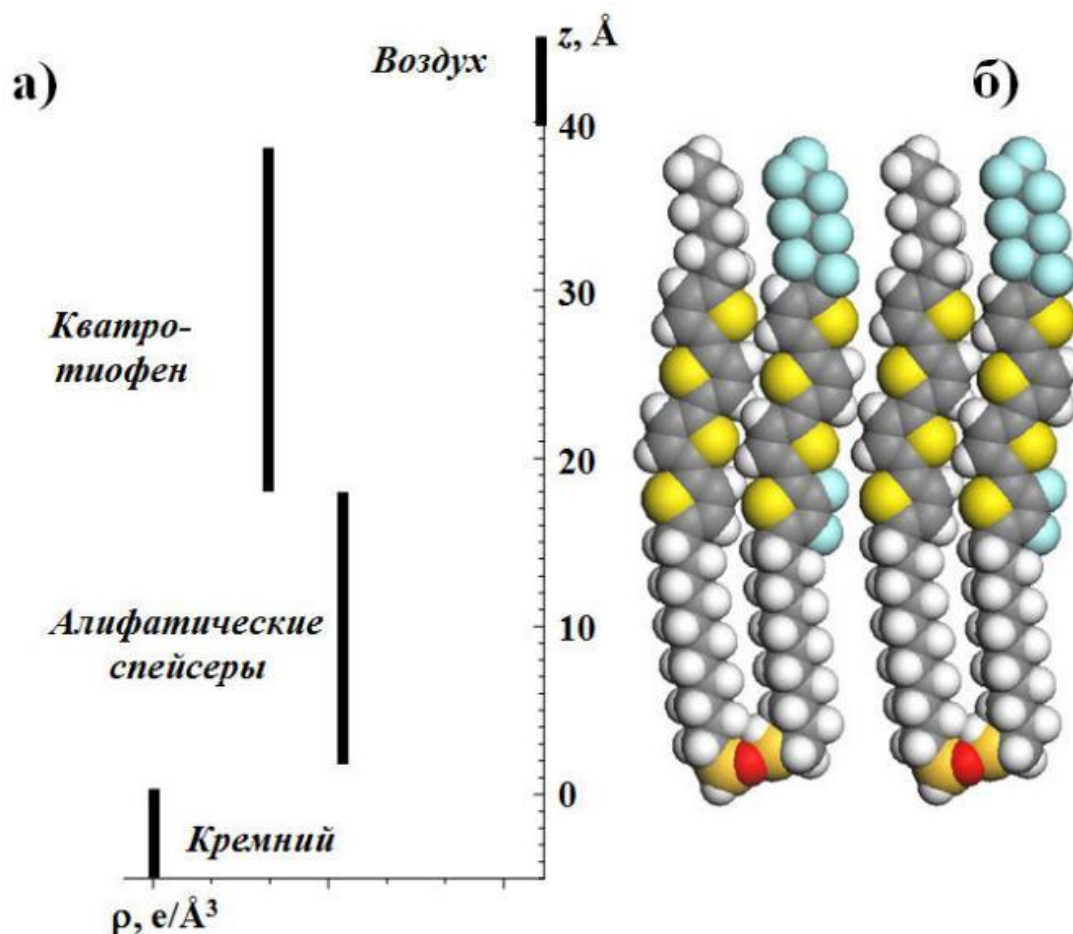


Рисунок 130. а) Реконструкция распределения электронной плотности вдоль нормали к поверхности субстрата для пленок **XXXIX**, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт при поверхностном давлении $\pi = 24$ мН/м. б) Построенная в том же масштабе молекулярная модель слоя.

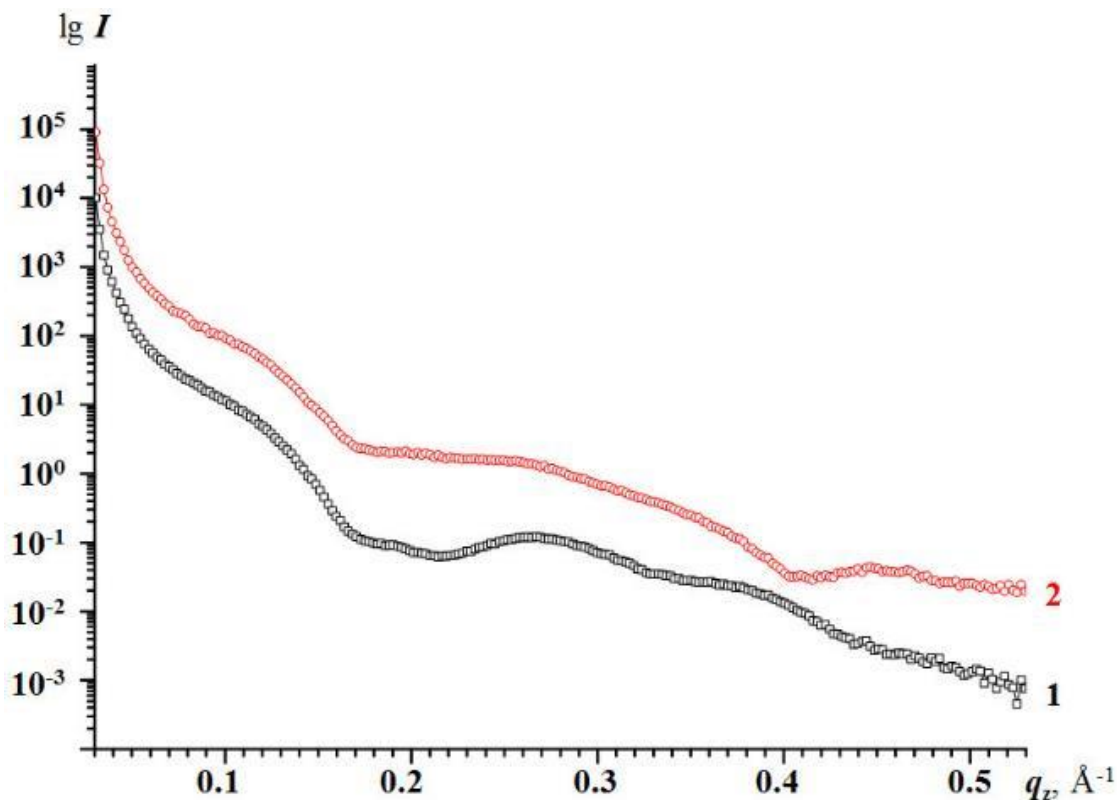


Рисунок 131. Рефлектометрические кривые для пленок соединения XLII, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт при поверхностном давлении $\pi = 14$ мН/м (1) и 35 мН/м (2). Для удобства визуализации, кривые (2) и (3) сдвинуты вдоль оси Oy .

6.7. Заключение главы

Высокие полупроводниковые свойства материалов на основе производных α, α' -диалкилолиготиофена связаны с формированием в них слоевых смектических структур, в которых области, насыщенные алифатическими окончаниями и отличающиеся низкой степенью порядка, чередуются с кристаллитами, составленными из олиготиофеновых фрагментов, характеризующихся кристаллической упаковкой типа «елочка». Наличие достаточно длинных алифатических окончаний значительно упрощает формирование таких кристаллитов, позволяя ароматическим фрагментам легко находить друг друга, не совершая значительных перемещений в материале. Даже в дендримерах достаточно высоких генераций описанная смектическая упаковка является термодинамически предпочтительной в широком диапазоне температур.

Применение метода Ленгмюра-Блоджетт к ряду линейных α, α' -диалкилолиготиофенов, карбосилановых димеров и тетрамеров на их основе

приводит к формированию устойчивых монослоев, обладающих высокими полупроводниковыми свойствами.

В дендримерах достаточно высоких генераций описанная смектическая упаковка является термодинамически предпочтительной в широком диапазоне температур. Лишь при достижении пятой генерации с увеличением плотности тиофеновых блоков на периферии увеличивается количество дефектов упаковки, и слоевая упаковка теряется. Кроме того, кватротиофеновые дендримеры способны к пленкообразованию, позволяя получать однородные функциональные материалы. В то же время, с технологической точки зрения, предпочтительным представляется использование не слишком разветвленных структур, поскольку использование дополнительных синтетических шагов при синтезе дендримеров более высоких генераций не приводит к улучшению полупроводниковых свойств материала.

ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНOK ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ГЕМИЦИАНИНОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ

Как уже было отмечено нами выше, развитие сенсорных систем – одно из наиболее многообещающих направлений супрамолекулярной химии [409,410]. В этом отношении наиболее изученными до сих пор являются макрогетероциклические соединения, способные к селективному связыванию с тем или иным гостем, а среди них – краун-эфир, открытые Ч. Педерсеном пятьдесят лет назад [410,411]. Отметим, однако, что для успешной работы молекул того или иного вещества в качестве сенсора, недостаточно их селективного связывания с целевым соединением. Требуется также легко обнаруживаемая реакция сенсора, например, оптическая или флуоресцентная. Это, в свою очередь, определяет необходимость включить в состав сенсорной молекулы хромо- и / или ионофорную группу, оптические свойства которой изменяются при реакции с аналитом [412-415]. Именно поэтому гемицианиновые красители, легко модифицируемые краун-эфирными фрагментами, длинными алифатическими окончаниями и т.д., представляют особый интерес исследователей [215,411,416-425]. Кроме того, гемицианиновые красители отличаются способностью к генерации второй гармоники [426]. Для того, чтобы соединение проявляло это свойство, необходимо формирование нецентросимметричных структур [427]. В случае амфифильных органических материалов это требование может быть выполнено при применении метода Ленгмюра-Блоджетт, позволяющего контролировать организацию монослойного прекурсора на молекулярном уровне [428-438]. В то же время его применение вносит дополнительные требования к дизайну сенсорных молекул – для успешного формирования ленгмюровских слоев молекулы соединения должны быть амфифильными. В случае гемицианиновых красителей с краун-эфирными связывающими

группами дополнительная химическая модификация заключается в присоединении гидрофобной части – длинных алифатических окончаний. В качестве дополнительного аргумента в пользу применения метода Ленгмюра-Блоджетт можно также сказать, что в большинстве сенсоров доступными для взаимодействия с целевым соединением являются только молекулы, находящиеся в непосредственной близости к поверхности раздела сред, поэтому предпочтительно создание сверхтонких сенсорных систем, более дешевых и отличающихся меньшим временем отклика.

Исследование агрегации гемицианиновых хромоионофоров позволило установить прямую связь между химической структурой таких соединений и их супрамолекулярной организацией с одной стороны, и оптическими характеристиками сформированных ими тонких пленок – с другой [430,438-446]. Было показано, что для гемицианиновых красителей с длинными алкильными заместителями способность генерировать вторую гармонику является функцией их концентрации [430]. Был сделан вывод, что мономеры отличаются гораздо большей гиперполяризуемостью, чем агрегаты, и что молекулярные комплексы не вносят существенного вклада в сигнал. Кроме того, светочувствительные молекулы могут быть инкорпорированы в пленки Ленгмюра-Блоджетт с целью создания искусственных мембран, обладающих различной функциональностью, например, конверсией световой энергии в электрическую [447]. Соответственно, такие системы могут найти свое применение в качестве фотовольтаических ячеек и светоконверсивных приборов. Одновременное присутствие в одной молекуле длинных алифатических окончаний и краун-эфирных групп (**XLIX**, **L**) позволяет контролировать структуру и размер формирующихся супрамолекулярных агрегатов в ленгмюровских монослоях. Ранее было показано, что присутствие ряда катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) в водном субстрате приводит к эффективному ингибированию формирования *H*-агрегатов молекулами **XLIX** [448]. Кроме того, в циклах сжатие-расширение монослоя имело место обратимое формирование эксимеров на разбавленных растворах перхлоратов

щелочных и редкоземельных металлов (при концентрациях ниже 5мМ) [449,450]. Полоса излучения спектра флуоресценции в эксимерах сдвинута в красную часть на 100 нм относительно мономера (с 600 до 700 нм), а пленки Ленгмюра-Блоджетт, сформированные из таких монослоев, демонстрируют такое же поведение. В то же время, необходимо отметить, что, хотя перечисленные выше катионы играют важную роль в агрегации гемицианиновых молекул на поверхности жидкого субстрата, сами такие катионы не были обнаружены каким-либо методом в самих пленках ЛБ [448,450]. Второе необходимое условие для формирования эксимеров – наличие хлороформа на поверхности раздела воздух-вода во время взаимодействия катиона и хромофорной группы [448]. Очевидно, что описанные эффекты обусловлены различием в структурной организации монослоев, сформированных на чистом водном субстрате и на растворах перхлоратов указанных катионов. Однако природа таких различий, а также взаимное расположение молекул в *H*-агрегатах и эксимерах требует дополнительного изучения. Понимание особенностей такой организации может открыть возможности для управления супрамолекулярной структурой гемицианиновых монослоев и пленок ЛБ, а также контроля их фотофизических свойств. В дальнейшем будут исследованы пленки ЛБ,

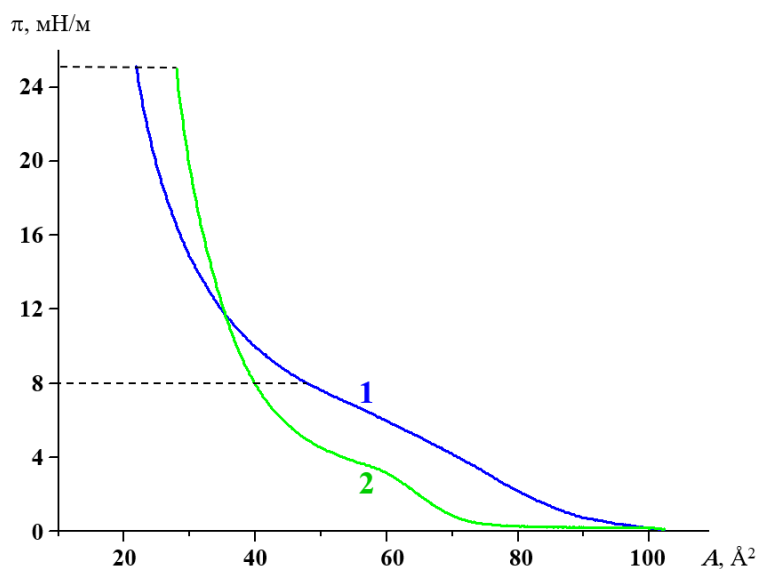


Рисунок 132. Изотермы сжатия монослоев **XLIX** на поверхности чистой воды (1) и на поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ).

полученные на поверхности раздела воздуха и растворов перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

Оказалось, что наличие перхлоратов NaClO_4 , KClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в водной субфазе (концентрация $c = 1 \div 10$ мМ) приводит к сдвигу изотерм сжатия в сторону меньших поверхностных давлений. В качестве примера рассмотрим изотермы сжатия монослоев **XLIX** на чистой воде (1) и на растворе перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (рис. 132). Такую разницу в ходе изотерм можно объяснить следующим образом – взаимодействие ионов металла с краун-эфирными группами приводит к увеличению полярности последних и, как следствие, к частичному “подтоплению” краун-эфирных фрагментов. С увеличением поверхностного давления на изотермах сжатия появляются перегибы из-за изменения ориентации гемицианиновых фрагментов (см. ниже схему механизма образования монослоя на РИС). В присутствии катионов такое изменение происходит на более ранних стадиях сжатия – при меньших поверхностных давлениях. При дальнейшем увеличении поверхностного давления ($\pi > 7 \div 9$ мН/м) сжимаемость монослоя резко падает. Опять же, в присутствии катионов металла в водной субфазе этот эффект выражен больше, поэтому изотермы 1 и 2 на рис. 132 пересекаются при $\pi = 12$ мН/м.

При $\pi = 25$ мН/м средняя площадь на молекулу составляет 21.8 \AA^2 для монослоя **XLIX**, сформированного на чистой воде, и 28.0 \AA^2 для монослоя, сформированного на растворе перхлората бария. Указанные значения близки к площади сечения краун-эфирной группы – этот факт подтверждает гипотезу о том, что в сжатом состоянии молекула **XLIX** ориентируется перпендикулярно к поверхности субфазы. Разницу в сжимаемости слоя тогда можно объяснить различием в супрамолекулярной структуре сформированного монослоя, обусловленным разным электростатическим взаимодействием молекул красителя. Увеличение концентрации соли в субфазе в диапазоне $0.5 \div 10$ мМ приводит к интенсификации описанных эффектов для всех исследованных катионов.

Отметим, что катионы бария и кальция способны формировать с аза-краун-эфирными группами асимметричные сэндвичевые комплексы в соотношении 2 : 1 [450]. Константа связывания с соединением **XLIX** оказалась равной 10^7 M^{-1} для обоих указанных катионов. В то же время ионы Na^+ , K^+ и Mg^{2+} не образуют таких комплексов, но на изотермы сжатия соединения **XLIX** они влияют таким же образом, как и Ba^{2+} и Ca^{2+} . Этот факт может служить косвенным указанием на то, что водная среда уравнивает разницу в координационных возможностях краун-эфирной группы при образовании ее комплексов с аза-краун-эфирными группами. Очевидно, гидратация катионов значительно уменьшает их способность к организации комплексов с краун-эфирными группами на границе раздела сред, на что указывает и чрезвычайно низкие константы связывания Ba^{2+} и Ca^{2+} с аза-краун-эфирными группами в водной среде [215,450]. На рис. 133 приведены УФ-vis спектры монослоев соединения **XLIX**, полученных на поверхности чистой воды при давлении $\pi = 0 \text{ мН/м}$ (1) и 30 мН/м (2), а также на поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 10 \text{ мМ}$) при давлении 30 мН/м .

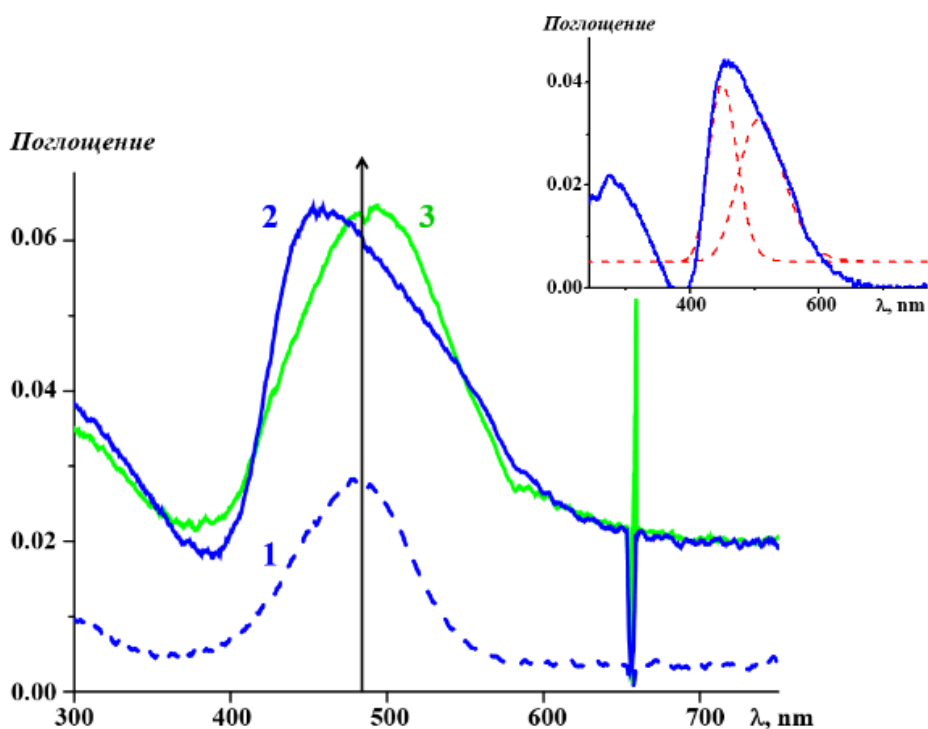


Рисунок 133. УФ-vis спектры монослоев соединения **XLIX**, полученных на поверхности чистой воды при давлении $\pi = 0 \text{ мН/м}$ (1) и 30 мН/м (2), а также на поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 10 \text{ мМ}$) при давлении 30 мН/м . На вставке приведено разделение спектра (2) на две компоненты.

Спектры поглощения для сформированного монослоя соединения **XLIX**, полученного на поверхности чистой воды, представляют из себя широкую полосу, которую можно разделить на две компоненты с максимумами при 430 и 520 нм (см. вставку на рис. 133). Коротковолновая полоса поглощения характеризует наличие в слое *H*-агрегатов. Их формирование начинается в диапазоне поверхностных давлений $14 \div 17$ мН/м, и становится ярко выраженным при 30 мН/м. Асимметрия полосы поглощения сжатого монослоя гемецианинового красителя означает, что агрегация его молекул сопровождается расщеплением его электронного спектра, причем интенсивности и ширины составляющих компонент полосы поглощения сравнимы между собой. Подобное расщепление часто наблюдается для жидких кристаллов, в которых соседние молекулы ориентируются по типу “голова к хвосту” [451]. Это наблюдение позволяет предположить, что и соединение **XLIX** формирует на поверхности чистой воды такие же агрегаты. Их образование происходит за счет электростатического взаимодействия донорных и акцепторных групп соседних диполей. Наличие катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} в субфазе существенным образом влияет на УФ спектры монослоев **XLIX** в широком диапазоне концентраций ($0.5 \div 1.0$ мМ). Гипсохромная компонента, характерная для агрегатов “голова к хвосту” практически исчезает, что свидетельствует о полном подавлении такой агрегации.

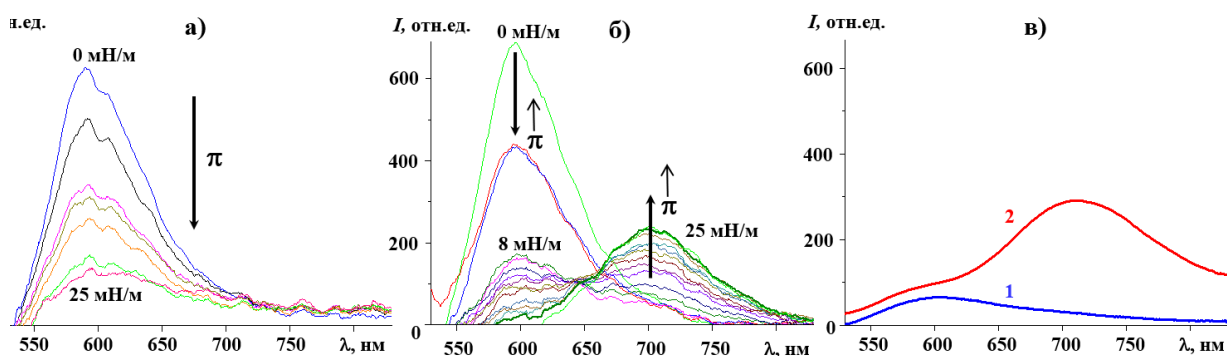


Рисунок 134. Спектры флуоресценции ленгмюровских слоев **XLIX**, полученных на поверхности чистой воды (а) и на поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (б) в диапазоне давлений $0 \div 25$ мН/м, а также пленок ЛБ, полученных переносом при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м с поверхности деионизованной воды (1) и с поверхности раствора перхлората бария ($c = 1$ мМ). Длина волны источника света 470 нм.

Рассмотрим эмиссионные спектры флуоресценции ленгмюровских слоев **XLIX**, полученных на поверхности чистой воды (рис. 134а) и на поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (рис. 134б) в диапазоне давлений $0 \div 25$ мН/м, а также пленок ЛБ, полученных переносом при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м с поверхности деионизованной воды (1) и с поверхности раствора перхлората бария ($c = 1$ мМ). Непосредственно после нанесения раствора вещества на поверхность всех исследованных субстратов наблюдается эмиссия флуоресценции с максимумом на длине волны 600 нм, что соответствует главному пику поглощения хромоинофора при 500 нм. При увеличении поверхностного давления интенсивность эмиссии падает. Для ленгмюровских слоев соединения **XLIX**, полученных на поверхности чистой воды, интенсивность падает монотонно (рис. 134а). В то же время в присутствии катионов Ba^{2+} ослабление этой полосы сопровождается появлением новой эмиссионной полосы при $\lambda \approx 700\text{--}710$ нм, ее интенсивность становится существенной уже при $\pi = 8$ мН/м (рис. 134б). Похожее поведение наблюдается также для эмиссионных спектров флуоресценции ленгмюровских слоев **XLIX**, полученных на поверхности растворов перхлоратов кальция, магния, натрия, калия.

Можно предположить, что описанный эффект связан с формированием нового типа агрегатов в ленгмюровском слое, происходящим двухстадийно. На первой стадии (до $8 \div 10$ мН/м) образование агрегатов сопровождается ингибированием флуоресценции мономеров, при этом изобестической точки обнаружено не было. На второй стадии происходит формирование эксимеров, на спектрах флуоресценции появляется изобестическая точка при 650 нм. Этот эффект явно проявляет себя при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м, все еще достаточно далеко от точки коллапса монослоя на различных субфазах. Важно отметить, что флуоресцентные спектры ленгмюровских монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт, полученных переносом таких монослоев на кварцевые подложки.

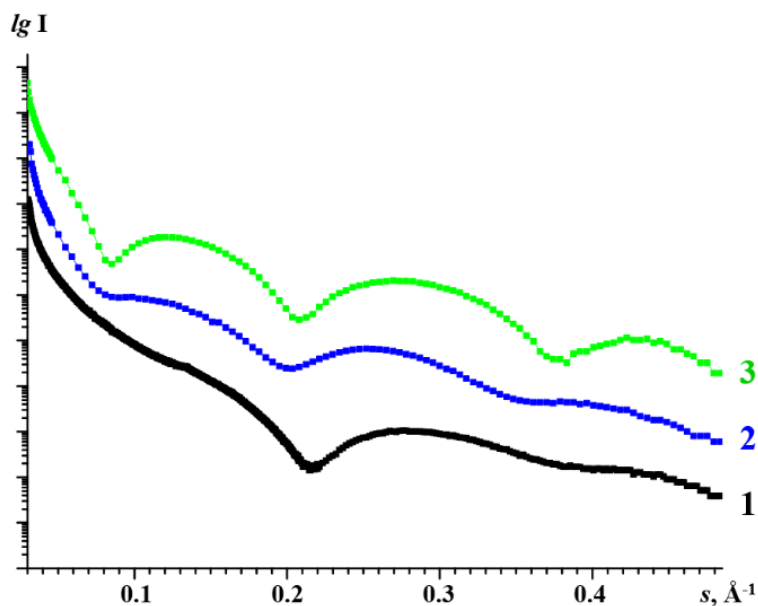


Рисунок 135. Кривые рентгеновской рефлектометрии для пленок ЛБ соединения **XLIX**, полученных переносом на кремниевые подложки с поверхности деионизованной воды при поверхностном давлении $\pi = 8$ мН/м (1) и 25 мН/м (2), а также с поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м (3).

На основании представленных данных, для детального исследования методом рентгеновской рефлектометрии были получены пленки ЛБ, полученные переносом на кварцевые подложки при давлениях 8 и 25 мН/м.

Из рис. 135 видно, что пленки, полученные переносом с поверхности деионизованной воды при поверхностном давлении $\pi = 8$ мН/м, характеризуются сравнительно бедными кривыми рентгеновской рефлектометрии с одним четко выраженным минимумом – монослой только формируется, и молекулы в нем не отличаются хорошо определенной взаимной упаковкой. При $\pi = 25$ мН/м, напротив, наблюдаются несколько интерференционных полос, что свидетельствует о формировании высокоупорядоченного слоя однородной толщины. Кроме того, в целом покрытие поверхности при переносе близко к изотропному, поскольку кривые рефлектометрии, полученные для случаев, когда падающий рентгеновский пучок параллелен и перпендикулярен направлению переноса, фактически идентичны друг другу. Толщина слоя, рассчитанная из положений минимумов на кривых рефлектометрии, оказалась равной 3.75 и 3.50 нм для пленок ЛБ, полученных переносом при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м

соответственно с поверхности деионизованной воды при поверхностном давлении, а также с поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ). Рассмотрим распределение электронной плотности вдоль нормали к поверхности подложки, рассчитанные из рефлектометрических кривых пленок ЛБ соединения **XLIX**, полученных переносом на кремниевые подложки при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м с поверхности деионизованной воды (а), а также с поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (рис. 136). Уровень $z = 0$ совпадает с поверхностью субстрата. Видно, что кривая на рис. 136 б отличается гораздо большей детальностью, чем кривая на рис. 136 а из-за наличия чередующихся областей высокой и низкой электронной плотности. Сравнение полученных профилей с результатами молекулярного моделирования позволяет сделать вывод, что все молекулы **XLIX** в слоях, полученных переносом при высоком давлении с поверхности перхлората бария, ориентируются практически перпендикулярно к плоскости подложки, при этом непосредственный контакт с подложкой осуществляется посредством краун-эфирных групп. Максимумы на рис. 136 б при 6 и 18 Å соответствуют краун-эфирным группам и перхлорат-ионам соответственно. При 35 Å электронная плотность резко падает, свидетельствуя о высокой однородности толщины монослоя. Важно отметить, что ее величина значительно меньше, чем длина молекулы **XLIX** в полностью выпрямленной конформации (46 Å). В то же время, вплоть до высоты 20 Å, соответствующей позиции хромоинофорной группы, профиль РЭП хорошо совпадает с деталями строения молекулы вещества, ориентированной перпендикулярно подложке. Таким образом, можно сделать вывод, что вся разница $46 - 35 = 11$ Å связана либо с наклоном алкильных окончаний молекулы **XLIX**, либо с их скрученной конформацией за счет большого количества гош-конформеров.

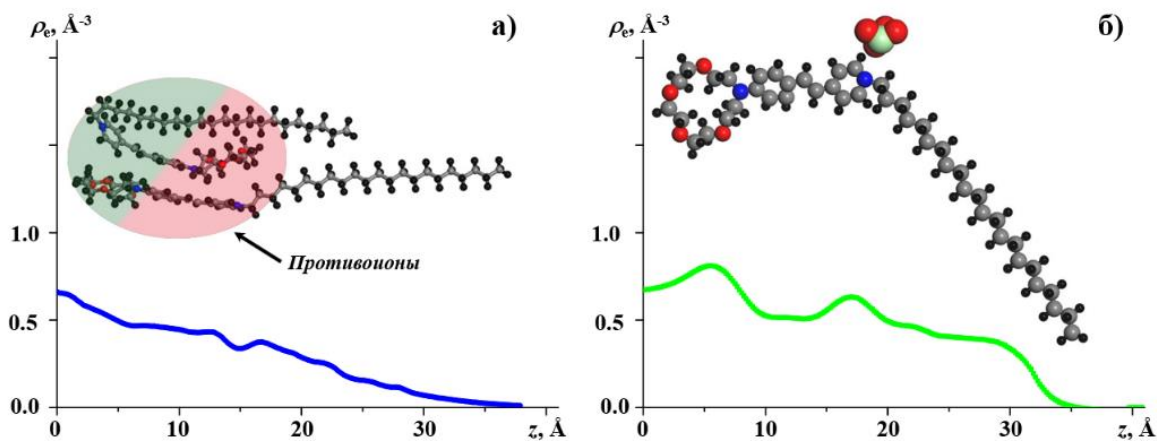


Рисунок 136. Распределение электронной плотности вдоль нормали к поверхности подложки, рассчитанные из рефлектометрических кривых пленок ЛБ **XLIX**, полученных переносом на кремниевые подложки при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м с поверхности деионизованной воды (а), а также с поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (б). На обоих рисунках показаны также результаты молекулярного моделирования агрегатов в слое.

Распределение электронной плотности для пленок, перенесенных с поверхности деионизованной воды (рис. 136а), существенно отличается от описанного выше. Оно начинается с того же значения ЭП, что и на рис. 136 б (кремниевая подложка), однако впоследствии монотонно падает с увеличением высоты, переходя через плато в районе 20 Å и плавно стремясь к нулю при 37.5 Å. Принимая во внимание наличие в молекулах **XLIX** жестких групп, способных к специфическим взаимодействиям друг с другом, указанное РЭП можно объяснить формированием пар, в которых фрагменты низкой плотности одной молекулы накладываются на высокоплотные фрагменты другой молекулы (ориентация “голова к хвосту”). Кроме того, молекулярное моделирование показывает, что две противоположно ориентированные молекулы могут образовывать агрегаты, в которых частично заряженный атом азота пиридиновой группы взаимодействует электростатически с краун-эфирной группой другой молекулы. После того, как такие агрегаты были сформированы, увеличение поверхностного давления приводит к тому, что у одной молекулы из пары алифатические окончания, направленные вверх, все больше вытягиваются в том же направлении, в то время как алифатические окончания другой молекулы изогнуты у поверхности субфазы. Вследствие этого верхние (самые дальние от подложки) области

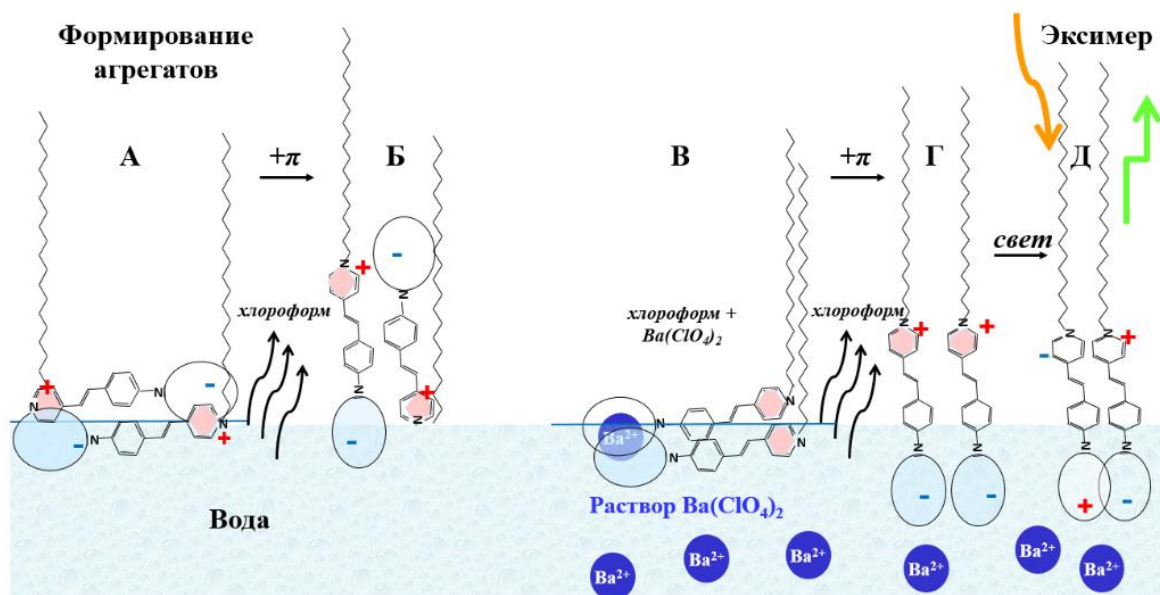


Рисунок 137. Модель образования агрегатов в ленгмюровских слоях соединения **XLIX** на поверхности чистой воды (А, Б) и на поверхности раствора перхлората бария Ва(СlО₄)₂ ($c = 1$ мМ) (В, Г, Д).

монослоя оказываются заселенными очень редко, что и находит свое отражение в чрезвычайно низкой электронной плотности.

Таким образом, можно предположить, что присутствие ионов Ва²⁺ в водной субфазе препятствует образованию описанных выше димеров и в дальнейшем определяет ориентацию молекул **XLIX** “голова к голове” в формирующемся слое за счет формирования сэндвичевых комплексов, включающих в себя ион металла и две соседние краун-эфирные групп еще на стадии испарения хлороформа. Такие комплексы и являются прекурсорами эксимеров. В дальнейшем гидратирование краун-эфирных фрагментов приводит к вытеснению ионов металла, однако к тому времени ориентация молекулы относительно поверхности субфазы уже зафиксирована. Отметим, что в отсутствие хлороформа, непосредственно на поверхности раздела вода-воздух, эксимеры не образуются даже на поверхности растворов перхлоратов металлов – в катион-содержащей субфазе наблюдается сильная конкуренция между молекулами воды и катионами металлов за формирование ансамблей с краун-эфирными группами. Описанный механизм агрегации молекул **XLIX** в ленгмюровских слоях показан детально на рис. 137.

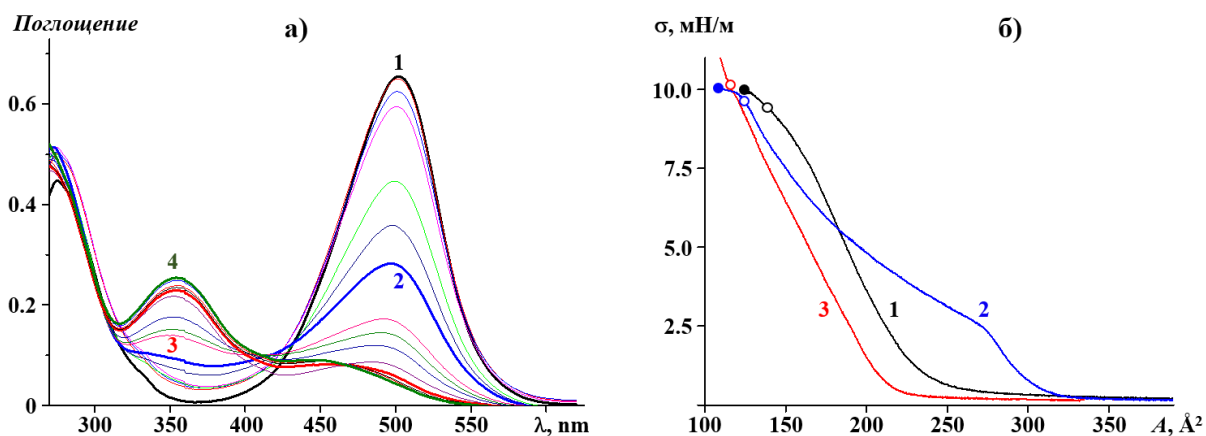


Рисунок 138. (а) – Спектры поглощения раствора **L** в хлороформе при титровании раствором перхлората ртути $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле: 1) – чистый раствор **L**, 2) – 0.5 экв. Hg^{2+} , 3) – 1.0 экв. Hg^{2+} , 4) – 3.0 экв. Hg^{2+} . (б) – изотермы сжатия ленгмюровских монослоев **L**, сформированных на чистой воде (1), на растворе перхлората бария ($c = 1\text{ мМ}$) (2), и на растворе перхлората ртути ($c = 0.25\text{ мМ}$) (3). Точки, в которых производили рефлектометрические измерения, отмечены пустыми кружками для исходной субфазы, и закрашенными – после введения ионов Hg^{2+} в двухстадийном эксперименте.

Рассмотрим теперь особенности самоорганизации ленгмюровских слоев соединения **L** с дитиа-аза-краун-эфирной группой, обладающего высокой константой связывания с катионами ртути в водных средах [452-456]. Как видно из рис. 138а, добавление ртутной соли к раствору **L** приводит к существенным спектральным изменениям: уменьшению интенсивности основной полосы поглощения при $\sim 502\text{ нм}$, ее голубому сдвигу, а также появлению нового пика в области $\sim 360\text{ нм}$ после введения более, чем 0.8 экв. соли благодаря формированию сэндвичевых комплексов, в которых две молекулы **L** координируются одним ионом ртути.

Важно отметить, что введение в водный раствор ионов Hg^{2+} в количестве до 0.5 экв. (рис. 138а, кривая 2) не приводит к появлению новой полосы поглощения – спектр 2 отличается от спектра чистого раствора **L** лишь наличием небольшого плеча в той области, где при дальнейшем увеличении концентрации ртути появится полоса поглощения. В то же время, основная полоса поглощения чистого раствора **L** не исчезает полностью даже при добавлении 3 экв. соли (рис. 138а, кривая 4), что свидетельствует о наличии свободных молекул **L** даже при высоких концентрациях катионов ртути.

Как и в случае **XLIX**, соединение **L** идеально растекается по поверхности воды (рис. 138 б, кривая 1), однако начало подъема изотермы сжатия

происходит при больших значениях поверхностного давления. Этот факт можно объяснить присутствием двух атомов серы в краун-эфирных группах молекул **L**, повышающих гидрофильность молекулы по сравнению с **XLIX**, что находит свое выражение в различной ориентации молекул на границе раздела сред. Кроме того, на УФ-Vis спектрах обоих соединений на поверхности чистой воды (рис. 133, рис. 139а) наблюдаются одновременный гипсохромный сдвиг и увеличение батохромной компоненты после сжатия Ленгмюровских слоев выше $\pi = 15$ мН/м, что ассоциируется с формированием агрегатов *H*-типа (голова к хвосту), описанных выше. Если же монослой сформирован на растворе 0.1 мМ перхлората бария, такой агрегации не наблюдается (рис. 139 б).

Этот факт находит дополнительное подкрепление в форме и параметрах изотерм сжатия ленгмюровских монослоев **L**, сформированных на чистой воде, на растворе перхлората бария ($c = 1$ мМ), и на растворе перхлората ртути ($c = 0.25$ мМ) (рис. 138 б, кривые 1, 2 и 3 соответственно). Они различаются как значением площади, приходящейся на одну молекулу в точке начала подъема, так и формой: кривая 2 испытывает значительный перегиб в области $\pi \sim 2.5$ мН/м, который можно объяснить формированием сэндвичевых агрегатов *J*-типа (голова к голове), в которых проявляет себя отталкивание между частично заряженными группами соседних молекул.

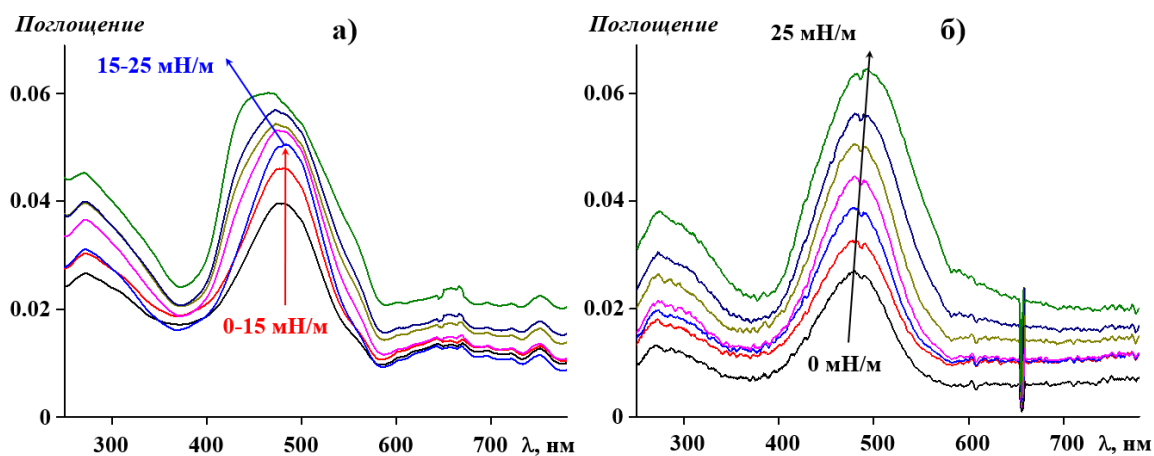


Рисунок 139. УФ-*vis* спектры поглощения для ленгмюровских слоев **L**, полученных на поверхности чистой воды (а) и на поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (б) в диапазоне давлений 0–25 мН/м.

Последнее также является следствием образования агрегатов «голова к голове» на поверхности раствора бария, что позволяет более плотную упаковку молекул в монослое при сжатии по сравнению с более свободно упакованным монослоем на поверхности чистой воды. Очевидно, интенсивное формирование агрегатов начинается, когда средняя площадь становится меньше 270 \AA^2 (поверхностное давление 2.5 мН/м), вызывая изгиб на изотерме сжатия. Поскольку сжимаемость монослоев на различных субстратах различна, отличается и наклон изотерм сжатия. Однако, можно назвать ионы Ba^{2+} «инертными» для соединения **L** в том смысле, что их взаимодействие не приводит к изменению положения полос поглощения на спектрах их монослоев (рис. 139 б, рис. 140 а, кривые 1 и 2), то есть формирования комплексов не происходит.

Увеличение поверхностного давления на изотермах сжатия ленгмюровских монослоев **L**, сформированных на растворе перхлората ртути ($c = 0.25 \text{ мМ}$) (рис. 138 б, кривая 3) происходит при меньших значениях площади на молекулу, хотя в целом их форма сходна с формой изотерм сжатия соединения **L** на поверхности чистой воды. Формирование комплексов ионов ртути и молекул **L** проявляет себя в гипсохромном сдвиге полосы поглощения (рис. 140а, кривая 3), связанном с увеличением длины сопряжения из-за взаимодействия катионов ртути с ионофорной группой. Наличие двух полос поглощения на спектрах комплексов ртути можно объяснить их асимметричной структурой, в которой две молекулы **L** по-разному взаимодействуют с ионом Hg^{2+} , например, сдвинуты друг относительно друга вдоль длинных осей.

Рассмотрим влияние ионов бария на эффективность связывания ионов ртути молекулами **L**. Для решения этой задачи мы провели серию *in situ* экспериментов, в которых были одновременно получены кривые рентгеновской рефлектометрии и УФ-*Vis* спектрометрии непосредственно в процессе сжатия ленгмюровского монослоя **L** на поверхности раздела раствора перхлората бария и воздуха. В качестве реперной точки для

сравнения структуры монослоев было выбрано поверхностное давление $\pi = 10 \text{ мН/м}$, при котором указанные монослои уже обладают достаточно высокой степенью упорядочения. В то же время они не коллапсируют вплоть до давления $\pi = 25 \text{ мН/м}$, что оставляет достаточную свободу для перестройки отдельных молекул и их агрегатов.

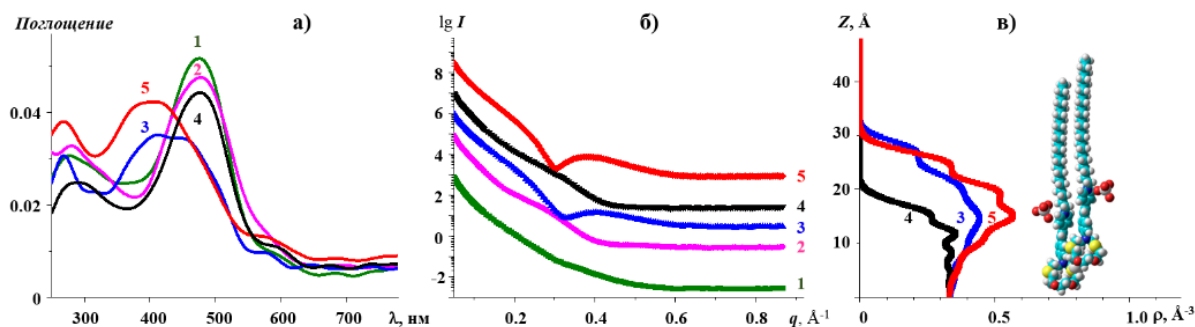


Рисунок 140. УФ-Vis спектры отражения-поглощения (а), кривые рентгеновской рефлектометрии (б) и распределение электронной плотности вдоль директора субстрата (в) для монослоев **L**, полученных при давлении $\pi = 10 \text{ мН/м}$ на поверхности чистой воды (1), раствора ($c = 1 \text{ мМ}$) перхлората бария, раствора перхлората ртути ($c = 0.25 \text{ мМ}$), а также после введения раствора перхлората ртути ($c = 0.25 \text{ мМ}$) под предварительно сформированный при давлении $\pi = 10 \text{ мН/м}$ монослой на поверхности чистой воды (4) и на поверхности раствора ($c = 1 \text{ мМ}$) перхлората бария (5). На рис. в) показана также в одном масштабе с вертикальной осью модель сэндвичевых комплексов из двух молекул **L**, координированных катионом ртути (желтые атомы – сера, темно-синие – азот, красные – кислород, голубые – углерод).

Как видно на кривых рентгеновской рефлектометрии (рис. 140 б), соединение **L** не формирует выраженного монослоя на поверхности чистой воды (кривая 1). Этот факт можно объяснить, так же, как и в случае соединения **XLIX**, формированием агрегатов *H*-типа (голова к хвосту) образом, приводящим к сравнительно однородному распределению электронной плотности вдоль директора монослоя. На поверхности раствора перхлората бария ($c = 1 \text{ мМ}$) наблюдается (рис. 140 б, кривая 2) формирование достаточно однородной пленки толщиной около двадцати ангстрем, что свидетельствует о более упорядоченной структуре монослоя, чем на поверхности чистой воды – катионы бария предорганизуют молекулы **L**, однако выбранное еще недостаточно велико для формирования монослоя с выраженной структурой, поэтому реконструкция электронной плотности оказалась невозможной.

Напротив, монослои, образованные на поверхности перхлората ртути ($c = 0.25$ мМ), лучше организованы, их рефлектометрические кривые характеризуются значительными интерференционными минимумами, соответствующими толщине пленки $\delta = 32.4$ Å (рис. 140 б, кривая 3). Вместе со спектроскопическими данными (рис. 140 а, кривая 3) это указывает на образование комплексов **L** с катионами Hg^{2+} в монослое. Реконструкция распределения электронной плотности дала наилучшее совпадение между экспериментальными данными и расчетными рефлектометрическими кривыми для модели монослоя, построенной из сэндвич-комплексов, содержащих две молекулы **L** (вместе с перхлорат-ионами перхлората, электростатически связанными с ними, на расстоянии около трети длины молекулы, считая от краун-эфирных групп) и катиона ртути. Видно (рис. 140 в, кривая 3), что максимум электронной плотности соответствует области связывания перхлорат-ионов.

Рассмотрим влияние описанной выше предорганизации монослоя молекулы **L** на его способность к тем или иным супрамолекулярным взаимодействиям. Для этого рассмотрим двухстадийный эксперимент, в котором на первом этапе были получены, как описано выше, ленгмюровские пленки **L** при поверхностном давлении $\pi = 10$ мН/м как на поверхности чистой воды, так и на поверхности перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ). Затем под эти пленки вводили раствор перхлората ртути $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 0.25$ мМ). Дальнейшую эволюцию структуры монослоев исследовали непосредственно на поверхности раздела субфаз.

В случае, когда катионы ртути добавляли в монослой, сформированный на поверхности чистой воды, значительных изменений в спектре монослоя зарегистрировано не было, рефлектометрические кривые изменяются также незначительно (ср. кривые 1 и 4 на (рис. 140 а и б)). Этот факт можно объяснить наличием в ленгмюровских пленках **L** на поверхности чистой воды сформированных агрегатов “голова к хвосту”, в которых ионофорные группы одной молекулы заблокированы гемицианиновой группой другой, и поэтому

связывания такого агрегата с катионом ртути уже не происходит. Этот факт не противоречит описанным выше результатам одностадийных экспериментов, где такое взаимодействие наблюдалось при образовании монослоя **L** на поверхности раствора перхлората ртути той же концентрации – образование сэндвичевых комплексов “голова к голове” происходит на самых ранних стадиях формирования монослоя, когда поверхностная концентрация молекул гемицианинового красителя еще невелика, и агрегаты *H*-типа еще не сформированы. Это еще раз подтверждает тот факт, что добавление перхлората бария к субфазе в уже сформированном монослое не улучшает эффективность связывания ртути. Таким образом, можно говорить о кинетической конкуренции процессов формирования супрамолекулярных агрегатов разного типа уже (“голова к голове” – *J*-тип, и “голова к хвосту” – *H*-тип) уже на самой ранней стадии сжатия ленгмюровского монослоя.

Если же катионы ртути вводили под монослой **L**, сформированный на поверхности перхлората бария, его структура изменяется кардинально (ср. кривые 2 и 5 на рис. 140 а и б). Видно, что на УФ-спектрах монослоя появляется новая полоса поглощения, соответствующая формированию сэндвичевых комплексов, а его рефлектометрические кривые становятся похожими на рефлектометрические кривые монослоев соединения **L**, сформированных на поверхности раствора перхлората ртути (ср. кривые 3 и 5 рис. 140 а и б). Более того, поскольку сдвиг основной полосы поглощения в случае двухстадийного эксперимента даже больше, а толщина слоя, согласно данным рентгеновской рефлектометрии, также чуть больше, можно сделать вывод о том, что предорганизация ленгмюровского монослоя **L** “инертными” катионами бария, описанная выше для соединения **XLIX**, делает сформированный ленгмюровский монослой гораздо более эффективным для связывания катионов ртути. Этот эффект достигается правильным расположением молекул **L** на поверхности монослоя, готовых к принятию катионов аналита. Описанный нами эффект может найти свое применение в

современной наноэлектронике, при дизайне новых сенсорных и каталитических систем.

Заключение главы и выводы

Структура планарных систем, сформированных соединениями на основе гемицианиновых красителей, – перхлоратом 1-докозил-4-{(E)-2-[4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азапентадекан-13-ил)фенил] винил} пиридина и перхлоратом 4-{(E)-2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азапентадекан-10-ил)-фенил]этилен)}-1-докозилметилпиридина – на поверхности раздела вода-воздух, существенно зависит от состава водной субфазы. две противоположно ориентированные молекулы могут образовывать агрегаты, в которых частично заряженный атом азота пиридиновой группы взаимодействует электростатически с краун-эфирной группой другой молекулы. После того, как такие агрегаты были сформированы, увеличение поверхностного давления приводит к тому, что у одной молекулы из пары алифатические окончания, направленные вверх, все больше вытягиваются в том же направлении, в то время как алифатические окончания другой молекулы изогнуты у поверхности субфазы.

Присутствие ионов Ba^{2+} в водной субфазе препятствует образованию описанных выше димеров и в дальнейшем определяет ориентацию молекул “голова к голове” в формирующемся слое за счет формирования сэндвичевых комплексов, включающих в себя ион металла и две соседние краун-эфирные группы еще на стадии испарения хлороформа. Такие комплексы и являются прекурсорами эксимеров. В дальнейшем гидратирование краун-эфирных фрагментов приводит к вытеснению ионов металла, однако к тому времени ориентация молекулы относительно поверхности субфазы уже зафиксирована. Отметим, что в отсутствие хлороформа, непосредственно на поверхности раздела вода-воздух, эксимеры не образуются даже на поверхности растворов перхлоратов металлов – в катион-содержащей субфазе наблюдается сильная конкуренция между молекулами воды и катионами металлов за формирование ансамблей с краун-эфирными группами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведенный систематический анализ структуры и фазового поведения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной природы и симметрии вносит существенный вклад в решение актуальных проблем, лежащих на стыке современной супрамолекулярной химии и нанотехнологии, и потому имеет большое практическое значение для создания и внедрения инновационных устройств наноэлектроники и нанофотоники.

Построена самостоятельная теория кристаллизации высокомолекулярных соединений, обладающая высокой предсказательной точностью и значимостью определяемых количественных параметров. На основе системного методического подхода сформирован новый взгляд на самосборку и самоорганизацию частично упорядоченных систем различной симметрии. Разработаны новые программные продукты, предназначенные для расчета распределения электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, а также для определения формы полимерных монокристаллов, ограниченных несимметричными гранями роста.

Предложенная автором теория кристаллизации высокомолекулярных материалов позволяет, с одной стороны, предсказывать с высокой точностью форму полимерных монокристаллов, образующихся в тех или иных условиях, а с другой стороны, рассчитывать определяющие параметры кристаллизации несимметричных граней монокристаллов: скорость вторичного зародышеобразования, и скорости продольного роста граней в различных направлениях.

Результаты систематического анализа низкоразмерных самоорганизующихся систем различной природы и симметрии расширяют представления о их структуре и фазовом поведении. Полученные в работе фазовые диаграммы – зависимости фазового поведения различных классов секторообразных дендронов от температуры и того или иного параметра химического строения (варьируемая длина алифатических окончаний,

величина фокального дендрона, и т.п.) позволяют осуществлять тонкую настройку эксплуатационных характеристик полученных мембран.

Проведенный анализ структуры монослоев на основе α, α' -диалкилолиготиофенов различной архитектуры помогает выработать рекомендации для создания высокоэффективных производительных тонкопленочных приборов современной фотоники и оптоэлектроники: органических полевых транзисторов, светоизлучающих диодов и фотовольтаических ячеек.

Собственное практическое значение имеют программные продукты, разработанные в процессе подготовки настоящей работы: расчет распределения электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, а также определение формы полимерных монокристаллов, ограниченных несимметричными гранями роста.

Выводы:

1. Основными факторами, определяющими самоорганизацию жестких секторообразных дендронов и, соответственно, форму самоорганизующихся супрамолекулярных агрегатов, являются форма мезогенной молекулы и ее специфические взаимодействия, при этом размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.
2. Переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу в соединениях на основе галловой кислоты является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп. Изотропизация полиметакрилатов с объемными заместителями происходит при одном и том же критическом размере колонн, устойчивость которых определяется взаимодействием между мезогенными группами и матрицей алкильных окончаний.

3. В соединениях на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями при температурах, близких к температуре изотропизации, наблюдается переход от неупорядоченной колончатой к кубической биконтинуальной гироидной фазе симметрии $Ia\bar{3}d$. Между неупорядоченной колончатой и гироидной фазами существуют эпитаксиальные соотношения: направление осей цилиндров совпадает с направлением (111) в кубической решетке. Гироидная фаза метастабильна и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры.
4. Основные изменения при переходе порядок-беспорядок в соединениях на основе симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты испытывают центры колончатых супрамолекулярных агрегатов. При комнатной температуре в центрах колонн существуют «каналы» – области сравнительно низкой электронной плотности диаметром 8.66 Å, окруженные областями высокой электронной плотности, представленные бензолсульфовыми ароматическими группами. При повышении температуры увеличение тепловых колебаний дендронов приводит к разрушению такого упорядочения и, соответственно, к закрытию центральных каналов, которое определяет по крайней мере 65 % скачка диаметра колонн при переходе порядок-беспорядок в 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонате цезия.
5. Молекулы воды участвуют в стабилизации цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы. При их отсутствии понижение температуры из области неупорядоченной колончатой фазы не приводит к переходу беспорядок-порядок внутри цилиндров.
6. Геликоидальные молекулы на основе [7]-гетерогелицена способны к двухуровневой самоорганизации – шесть отдельных молекул формируют спиральные агрегаты первого уровня, которые образуют супрамолекулярные колонны симметрии 13_2 . Спиральные симметрии агрегатов разного уровня значительно различаются.

7. Поведение колончатой мезофазы, формирующейся в полидиалкоксифосфазенах с различной длиной боковых алифатических окончаний, связано с взаимодействием двух факторов: межмолекулярным взаимодействием основных цепей полифосфазеновых макромолекул, образованных полярными фосфорно-азотными связями и/или полярными связями $-P-O-C-$ в боковых группах, с одной стороны, и внутри- и межмолекулярным взаимодействием алкильных фрагментов боковых заместителей – с другой. Вклад последнего в свободную энергию системы увеличивается с увеличением длины алкокси-групп, одновременно усиливается и их экранирующий эффект, компенсирующий межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие. Обычное плавление колончатой мезофазы при высоких температурах связано с разрывом межмолекулярных взаимодействий алифатических фрагментов, сопровождающимся соответствующим изменением их степеней свободы (энтропии). Возвратное плавление связано с изменением экранирующего эффекта боковых заместителей.
8. Обнаруженные для ряда полимеров (длинные алканы, полиэтиленоксид, поливинилиденфторид) особенности формы полимерных монокристаллов (искривленные боковые грани, некристаллографические углы между различными плоскостями роста) объясняются тем, что скорости распространения растущего слоя в двух направлениях различаются между собой. Предложенная модификация системы уравнений Мансфилда и ее решение позволяют определить форму фронта роста асимметричных кристаллографических поверхностей.
9. Форма фронта роста отдельной грани и, соответственно, полимерного монокристалла в целом, определяется двумя безразмерными параметрами: отношением скоростей распространения ступеней вправо и влево, а также отношением скорости вторичного зародышеобразования к средней скорости распространения ступени вдоль плоскости роста.

10. В материалах на основе производных α, α' -диалкилолиготиофена формируются слоевые смектические структуры, в которых области, насыщенные алифатическими окончаниями и отличающиеся низкой степенью порядка, чередуются с кристаллитами, составленными из олиготиофеновых фрагментов, характеризующихся кристаллической упаковкой типа «елочка».

Структура планарных систем, сформированных соединениями на основе гемицианиновых красителей, – перхлоратом 1-докозил-4-{(E)-2-[4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азапентадекан-13-ил)фенил] винил} пиридина и перхлоратом 4-{(E)-2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азапентадекан-10-ил)-фенил]этилен)}-1-докозилметилпиридина – на поверхности раздела вода-воздух, существенно зависит от состава водной субфазы. Присутствие ионов Ba^{2+} в ней препятствует образованию таких димеров и в дальнейшем определяет ориентацию молекул “голова к голове” в формирующемся слое за счет формирования сэндвичевых комплексов, включающих в себя ион металла и две соседние краун-эфирные группы еще на стадии испарения хлороформа. Образовавшиеся сэндвичевые комплексы и являются прекурсорами эксимеров.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГФ – гексагональная фаза.

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

ДОИ – дифференциальная оптическая интенсивиметрия.

ЖК – жидкокристаллический.

ЖКВДВ – жидкий кристалл, самоорганизующийся под действием ван-дер-ваальсовых сил.

ИЖК – ионный жидкий кристалл.

КФ – кубическая фаза.

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние.

ОСИД – органический светоизлучающий диод.

ОТПТ – органический тонкослойный полевой транзистор.

ОФВ – органическая фотовольтаическая ячейка.

ПВП – полив вращающейся подложки.

ПДАФ – поли(диалкоксифосфазен).

ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия.

ПТФЭ – политетрафторэтилен.

РВМ – раствор высокой молекулярной массы.

РНМ – раствор низкой молекулярной массы.

РРМ – рентгеновская рефлектометрия.

РЭП – распределение электронной плотности.

ТГА – термогравиметрический анализ.

ТМА – термомеханический анализ.

234BSA – 2,3,4-три(*n*-алкилокси) бензолсульфонат.

345BSA – 3,4,5-три(*n*-алкилокси) бензолсульфонат.

ABG – 3,4,5-три(*p-n*-илоксибензилокси) бензоат.

BNS – *Bruker NanoStar*.

HMW – *high molecular weight* – высокий молекулярный вес.

LMW – *low molecular weight* – низкий молекулярный вес.

MPX – *MicroPix Hecus*.

P3HT – поли(3-гексилтиофен).

P4MP1 – поли(4-метил-пентен-1).

PEDOT – поли(3,4-этилендиокситиофен).

PMA – полиметакрилат.

PSS – полистиролсульфоукислота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lehn J. M. Supramolecular chemistry: receptors, catalysts, and carriers //Science. – 1985. – Т. 227. – №. 4689. – С. 849-856.
2. Lehn J. M. Supramolecular chemistry – scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture) //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1988. – Т. 27. – №. 1. – С. 89-112.
3. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. Molecular architecture and function of polymeric oriented systems: models for the study of organization, surface recognition, and dynamics of biomembranes //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1988. – Т. 27. – №. 1. – С. 113-158.
4. Schneider H.J., Durr H. Frontiers in supramolecular organic chemistry and photochemistry. – VCH, 1991.
5. Lehn J. M. Supramolecular chemistry – molecular information and the design of supramolecular materials //Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. – Basel: Hüthig & Wepf Verlag, 1993. – Т. 69. – №. 1. – С. 1-17.
6. Yao X., Cseh L., Zeng X., Xue M., Liu Y., Ungar G. Body-centred cubic packing of spheres—the ultimate thermotropic assembly mode for highly divergent dendrons //Nanoscale Horizons. – 2017. – Т. 2. – №. 1. – С. 43-49.
7. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Beginn U., Yan L., Zhu X., Möller M., Chvalun S.N. Heuristics for precise supramolecular control of soft matter structure and properties—2, 3, 4-tris (dodecyloxy) benzenesulfonates with alkaline and organic cations //Chemical Communications. – 2017. – Т. 53. – №. 72. – С. 10070-10073.
8. Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johanson G. Rational design of the first spherical supramolecular dendrimers self-organized in a novel thermotropic cubic liquid-crystalline phase and the determination of their shape by X-ray analysis //Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Т. 119. – №. 7. – С. 1539-1555.
9. Steckler T.T., Zhang X., Hwang J., Honeyager R., Ohira S., Zhang X.-H., Grant A., Ellinger S., Odom S.A., Sweat D., Tanner D.B., Rinzler A.G.,

- Barlow S., Brédas J.-L., Kippelen B., Marder S.R., Reynolds J.R. A spray-processable, low bandgap, and ambipolar donor– acceptor conjugated polymer //Journal of the American Chemical Society. – 2009. – T. 131. – №. 8. – C. 2824-2826.
10. Rosen B.M., Wilson C.J., Wilson D.A., Peterca M., Imam M.R., Percec V. Dendron-mediated self-assembly, disassembly, and self-organization of complex systems //Chemical reviews. – 2009. – T. 109. – №. 11. – C. 6275-6540.
11. Al-Jamal K. T., Ramaswamy C., Florence A. T. Supramolecular structures from dendrons and dendrimers //Advanced drug delivery reviews. – 2005. – T. 57. – №. 15. – C. 2238-2270.
12. Asadabadi A. Z., Hoseini S. J., Bahrami M., Nabavizadeh S. M. Catalytic applications of β -cyclodextrin/palladium nanoparticle thin film obtained from oil/water interface in the reduction of toxic nitrophenol compounds and the degradation of azo dyes //New Journal of Chemistry. – 2019. – T. 43. – №. 17. – C. 6513-6522.
13. Ballester P., Scarso A. Supramolecular Aspects in Catalysis //Frontiers in Chemistry. – 2019. – T. 7. – C. 174.
14. Köster J. M., Häussinger D., Tiefenbacher K. Activation of primary and secondary benzylic and tertiary alkyl (sp^3) C–F bonds inside a self-assembled molecular container //Frontiers in chemistry. – 2019. – T. 6. – C. 639.
15. Mouarrawis V., Plessius R., van der Vlugt J. I., Reek J. N. H. Confinement effects in catalysis using well-defined materials and cages //Frontiers in Chemistry. – 2018. – T. 6. – C. 623.
16. de Rosa M., la Manna P., Talotta C., Soriente A., Gaeta C., Neri, P. Supramolecular organocatalysis in water mediated by macrocyclic compounds //Frontiers in chemistry. – 2018. – T. 6. – C. 84.
17. Pereira C. F., Simões M. M., Tomé J. P., Almeida Paz F. A. Porphyrin-based metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts in oxidation reactions //Molecules. – 2016. – T. 21. – №. 10. – C. 1348.

18. Kim C., Ondrusek B. A., Chung H. Removable Water-Soluble Olefin Metathesis Catalyst via Host–Guest Interaction //Organic letters. – 2018. – T. 20. – №. 3. – C. 736-739.
19. Faubert G., Guay D., Dodelet J. P. Pt Inclusion Compounds as Oxygen Reduction Catalysts in Polymer-Electrolyte Fuel Cells //Journal of the Electrochemical Society. – 1998. – T. 145. – №. 9. – C. 2985.
20. Zhang D., Martinez A., Dutasta J. P. Emergence of hemicryptophanes: from synthesis to applications for recognition, molecular machines, and supramolecular catalysis //Chemical Reviews. – 2017. – T. 117. – №. 6. – C. 4900-4942.
21. Matharu Z., Bhandodkar A.J., Gupta V., Malhotra B. D. Fundamentals and application of ordered molecular assemblies to affinity biosensing //Chemical Society Reviews. – 2012. – T. 41. – №. 3. – C. 1363-1402.
22. Ramsden J. J. Langmuir–Blodgett Films //Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials. – 2012.
23. Agina E. V., Usov I. A., Borshchev O. V., Wang J., Mourran A., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Grigorian S., Moeller M., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Formation of self-assembled organosilicon-functionalized quinquethiophene monolayers by fast processing techniques //Langmuir. – 2012. – T. 28. – №. 46. – C. 16186-16195.
24. Agina E. V., Mananov A. A., Sizov A. S., Vechter O., Borshchev O. V., Bakirov A. V., Shcherbina M. A., Chvalun S. N., Konstantinov V. G., Bruevich V. V., Kozlov O. V., Pshenichnikov M. S., Paraschuk D. Yu., Ponomarenko S. A. Luminescent organic semiconducting Langmuir monolayers //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – T. 9. – №. 21. – C. 18078-18086.
25. Honorato-Rios C., Kuhnhold A., Bruckner J. R., Dannert R., Schilling T., Lagerwall J. P. Equilibrium liquid crystal phase diagrams and detection of kinetic arrest in cellulose nanocrystal suspensions //Frontiers in Materials. – 2016. – T. 3. – C. 21.
26. Kulichikhin V. G., Makarova V. V., Tolstykh M. Y., Vasil'ev G. B. Phase equilibria in solutions of cellulose derivatives and the rheological properties of

- solutions in various phase states //Polymer Science Series A. – 2010. – Т. 52. – №. 11. – С. 1196-1208.
27. Cho S. H., Purushotham P., Fang C., Maranas C., Díaz-Moreno S. M., Bulone V., Zimmer J., Kumar M., Nixon B. T. Synthesis and self-assembly of cellulose microfibrils from reconstituted cellulose synthase //Plant physiology. – 2017. – Т. 175. – №. 1. – С. 146-156.
28. Izraelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces, Acad //Press, New York. – 1992.
29. Paprocki D., Madej A., Koszelewski D., Brodzka A., Ostaszewski R. Multicomponent reactions accelerated by aqueous micelles //Frontiers in chemistry. – 2018. – Т. 6. – С. 502.
30. Mariani P., Luzzati V., Delacroix H. Cubic phases of lipid-containing systems: structure analysis and biological implications //Journal of molecular biology. – 1988. – Т. 204. – №. 1. – С. 165-189.
31. Хакен Г. Информация и самоорганизация: макроскоп. подход к слож. системам/Герман //Хакен-М.: URSS. – 2005.
32. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 512 с. – 1979.
33. Бак П. Как работает природа: Теория самоорганизованной критичности //М.: УРСС: Книжный дом «ЛИБРОКОМ. – 2013.
34. Князева Е. Н., Курдюмов С. П. Законы эволюции и самоорганизации сложных систем. – 1994.
35. Курдюмов С. П. Самоорганизация сложных систем //Экология и жизнь. – 2000. – Т. 5. – №. 17. – С. 42-45.
36. Князева Е. Н., Курдюмов С. П. Основания синергетики. Режимы с обострением, самоорганизация, темпомиры. – 2002.
37. Matsen M. W., Bates F. S. Unifying weak-and strong-segregation block copolymer theories //Macromolecules. – 1996. – Т. 29. – №. 4. – С. 1091-1098.
38. Matsen M. W., Bates F. S. Origins of complex self-assembly in block copolymers //Macromolecules. – 1996. – Т. 29. – №. 23. – С. 7641-7644.

39. Leibler L. Theory of microphase separation in block copolymers //Macromolecules. – 1980. – Т. 13. – №. 6. – С. 1602-1617.
40. Семёнов А. Н. К теории микрофазного расслоения в расплавах блоксополимеров //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1985. – Т. 88. – С. 1242-1256.
41. Gruner S. M. Stability of lyotropic phases with curved interfaces //The Journal of Physical Chemistry. – 1989. – Т. 93. – №. 22. – С. 7562-7570.
42. Mogi Y., Nomura M., Kotsuji H., Ohnishi K., Matsushita Y., Noda I. Superlattice structures in morphologies of the ABC triblock copolymers //Macromolecules. – 1994. – Т. 27. – №. 23. – С. 6755-6760.
43. Turner D. C., Gruner S. M., Huang J. S. Distribution of decane within the unit cell of the inverted hexagonal (HII) phase of lipid-water-decane systems determined by neutron diffraction //Biochemistry. – 1992. – Т. 31. – №. 5. – С. 1356-1363.
44. Щербина М. А., Чвалун С. Н. Движущие силы самосборки супрамолекулярных систем. Частично упорядоченные мезофазы //Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 6. – С. 976-986.
45. Miller R. C., Smyth C. P. Molecular Shape and Rotational Freedom in the Tetrahalogenated Methanes in the Solid State1 //Journal of the American Chemical Society. – 1957. – Т. 79. – №. 1. – С. 20-24.
46. Herrmann K., Krummacher A. H. Röntgenuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten IV //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1932. – Т. 81. – №. 1-6. – С. 317-332.
47. Cartz L. Thermal Vibrations of Atoms in Cubic Crystals I. The Temperature Variation of Thermal Diffuse Scattering of X-rays by Lead Single Crystals //Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1955. – Т. 68. – №. 11. – С. 951.
48. Timmermans J. Un nouvel état mésomorphe les cristaux organiques plastiques //Journal de chimie physique. – 1938. – Т. 35. – С. 331-344.

49. Abrahams S. C., Lipscomb W. N. The crystal structure of thiophene at -55° C //Acta Crystallographica. – 1952. – T. 5. – №. 1. – C. 93-99.
50. Gray G. W., Winsor P. A. Liquid crystals & plastic crystals. Editors. – 1974.
51. Staveley L. A. K. Phase transitions in plastic crystals //Annual Review of Physical Chemistry. – 1962. – T. 13. – №. 1. – C. 351-368.
52. Dunning W. J. Crystallographic studies of plastic crystals //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1961. – T. 18. – №. 1. – C. 21-27.
53. Weinstock B. Rotation and molecular distortion in the condensed phases of hexafluoride molecules //Phys. and Chem. Solids. – 1961. – T. 18.
54. Herring C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid //Journal of applied physics. – 1950. – T. 21. – №. 5. – C. 437-445.
55. Smyth C. P. Dielectric evidence of molecular rotation in solids* //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1961. – T. 18. – №. 1. – C. 40-45.
56. Michils A. Stoichiometric investigations. V (viii). The plasticity of certain organic crystals //Bull Soc Chim Belg. – 1948. – T. 57. – C. 575-617.
57. Carter G. F., Templeton D. H. The crystal structure of high cyclobutane //Acta Crystallographica. – 1953. – T. 6. – №. 10. – C. 805-805.
58. Post B. The cubic form of carbon tetrachloride //Acta Crystallographica. – 1959. – T. 12. – №. 4. – C. 349-349.
59. Post B., Schwartz R. S., Fankuchen I. X-Ray Investigation of Crystalline Cyclopentane and Neohexane¹ //Journal of the American Chemical Society. – 1951. – T. 73. – №. 11. – C. 5113-5114.
60. Mones A. H., Post B. X-Ray Diffraction Study of Crystalline Neopentane (Tetramethyl Methane) //The Journal of Chemical Physics. – 1952. – T. 20. – №. 4. – C. 755-756.
61. Amoureux J. P., Bee M., Damien J. C. Structure of adamantane, $C_{10}H_{16}$, in the disordered phase //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1980. – T. 36. – №. 11. – C. 2633-2636.
62. Nowacki W. Die Krystallstruktur von Adamantan (symm. Tri-cyclo-decan) //Helvetica Chimica Acta. – 1945. – T. 28. – №. 1. – C. 1233-1242.

63. Pauling L. The rotational motion of molecules in crystals //Physical Review. – 1930. – T. 36. – №. 3. – C. 430.
64. Percec V., Cho W.-D., Ungar G., Yeardley D. J. P. Synthesis and structural analysis of two constitutional isomeric libraries of AB₂-based monodendrons and supramolecular dendrimers //Journal of the American Chemical Society. – 2001. – T. 123. – №. 7. – C. 1302-1315.
65. Clark E. S., Muus L. T. Partial disordering and crystal transitions in polytetrafluoroethylene //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1962. – T. 117. – №. 2-3. – C. 119-127.
66. Clark E. S. Molecular motion in polytetrafluoroethylene at cryogenic temperatures //Journal of Macromolecular Science, Part B. – 1967. – T. 1. – №. 4. – C. 795-800.
67. Natta G., Corradini P., Bassi I. W. Nuovo Cimento, 15 //Suppl. – 1960. – T. 1. – C. 40.
68. Suehiro K., Takayanagi M. Structural studies of the high temperature form of trans-1, 4-polybutadiene crystal //Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 1970. – T. 4. – №. 1. – C. 39-46.
69. Finter J., Wegner G. The relation between phase transition and crystallization behavior of 1, 4-trans-poly (butadiene) //Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1981. – T. 182. – №. 6. – C. 1859-1874.
70. Ungar G. Thermotropic hexagonal phases in polymers: common features and classification //Polymer. – 1993. – T. 34. – №. 10. – C. 2050-2059.
71. Wunderlich B., Moeller M., Grebowicz J., Baur H. Conformational motion and disorder in low and high molecular mass crystals. – Springer Berlin Heidelberg, 1988. – C. 1.
72. Godovsky Y. K., Papkov V. S., Dušek K. Thermotropic mesophases in element-organic polymers //Speciality Polymers/Polymer Physics. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1989. – C. 129-180.

73. Bassett D. C. (ed.). *Developments in crystalline polymers.* – London : Applied Science Publishers, 1982. – Т. 1.
74. Ungar G. From plastic-crystal paraffins to liquid-crystal polyethylene: continuity of the mesophase in hydrocarbons // *Macromolecules.* – 1986. – Т. 19. – №. 5. – С. 1317-1324.
75. Vaughan A. S., Ungar G., Bassett D. C., Keller A. On hexagonal phases of paraffins and polyethylenes // *Polymer.* – 1985. – Т. 26. – №. 5. – С. 726-732.
76. Starkweather Jr H. W. A comparison of the rheological properties of polytetrafluoroethylene below its melting point with certain low-molecular smectic states // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition.* – 1979. – Т. 17. – №. 1. – С. 73-79.
77. Melillo L., Wunderlich B. Extended-chain crystals // *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere.* – 1972. – Т. 250. – №. 5. – С. 417-425.
78. Plate N. A., Antipov E. M., Kulitchikhin V. G. Mesophase structure and some properties of liquid-crystalline organoelement polymers // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia.* – Basel : Hüthig & Wepf Verlag, 1990. – Т. 33. – №. 1. – С. 65-84.
79. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Синевич Е. А., Чвалун С. Н., Иванчева Н. И., Смольянова О. В., Иванчев С. С., Бакеев Н. Ф. Структура и термодинамические характеристики высокомолекулярного полиэтилена, полученного растяжением монолитизированных реакторных порошков // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 1992. – Т. 34. – №. 2. – С. 93.
80. Щербина М. А., Чвалун С. Н., Селихова В. И., Неверов В. М., Аулов В. А., Озерин А.Н., Бакеев Н. Ф. Структурные превращения в сверхвысокомолекулярном полиэтилене при отжиге под высоким давлением и последующем растяжении // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 1999. – Т. 41. – №. 11. – С. 1768-1778.
81. Щербина М. А., Чвалун С. Н., Аулов В. А., Селихова В. И., Бакеев Н. Ф. Структура и деформационное поведение сверхвысокомолекулярного полиэтилена различной исходной морфологии, отожженного под высоким

- давлением //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2001. – Т. 43. – №. 1. – С. 87-97.
82. Wenz G. New polymers with disc-shaped mesogenic groups in the main chain //Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications. – 1985. – Т. 6. – №. 8. – С. 577-584.
83. Kreuder W., Ringsdorf H. Liquid crystalline polymers with disc-like mesogens //Makromol Chem Rapid Commun. – 1983. – Т. 4. – С. 807.
84. Percec V., Cho C.G., Pugh C., Tomazos D. Synthesis and characterization of branched liquid-crystalline polyethers containing cyclotetraveratrylene-based disk-like mesogens //Macromolecules. – 1992. – Т. 25. – №. 3. – С. 1164-1176.
85. Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A. Liquid crystals of disc-like molecules //pramana. – 1977. – Т. 9. – №. 5. – С. 471-480.
86. Destrade C., Nguyen H. T., Gasparoux H., Malthete J., Levelut A. M. Disc-like mesogens: a classification //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1981. – Т. 71. – №. 1-2. – С. 111-135.8
87. Destrade C., Foucher P., Gasparoux H., Nguyen H. T., Levelut A. M., Malthete J. Disc-like mesogen polymorphism //Molecular crystals and liquid crystals. – 1984. – Т. 106. – №. 1-2. – С. 121-146.
88. Fontes E., Heiney P. A., de Jeu W. H. Liquid-crystalline and helical order in a discotic mesophase //Physical review letters. – 1988. – Т. 61. – №. 10. – С. 1202.
89. Kohne B., Poules W., Praefcke K. Organic sulfur compounds. LXIII. Liquid crystalline compounds. XIX. First liquid-crystalline hexakis (alkylthio) triphenylenes //Chemischer Informationsdienst. – 1984. – Т. 15. – №. 30. – С. no-no.
90. Gramsbergen E. F., Hoving H. J., de Jeu W. H., Praefcke K., Kohne B. X-ray investigation of discotic mesophases of alkylthio substituted triphenylenes //Liquid Crystals. – 1986. – Т. 1. – №. 4. – С. 397-400.
91. Щербина М. А., Бакиров А. В., Якунин А. Н., Перчек В., Бегинн У., Меллер М., Чвалун С. Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы

- различной симметрии на основе макромолекулярных секторообразных дендронов //Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – №. 2. – С. 195-195.
92. Щербина М. А., Чвалун С. Н. Самосборка супрамолекулярных агрегатов на основе секторообразных, конусообразных дендронов и бола-амфифилов //Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 6. – С. 987-995.
93. Mansueto M., Frey W., Laschat S. Ionic liquid crystals derived from amino acids //Chemistry–A European Journal. – 2013. – Т. 19. – №. 47. – С. 16058-16065.
94. Ji S. P., Tang M., He L., Tao G. H. Water-Free Rare-Earth-Metal Ionic Liquids/Ionic Liquid Crystals Based on Hexanitratolanthanate (III) Anion //Chemistry–A European Journal. – 2013. – Т. 19. – №. 14. – С. 4452-4461.
95. Abate A., Petrozza A., Cavallo G., Lanzani G., Matteucci F., Bruce D. W., Houbenov N., Metrangolo P., Resnati G. Anisotropic ionic conductivity in fluorinated ionic liquid crystals suitable for optoelectronic applications //Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Т. 1. – №. 22. – С. 6572-6578.
96. Rohini R., Lee C. K., Lu J. T., Lin I. J. B. Symmetrical 1, 3-Dialkylimidazolium Based Ionic Liquid Crystals //Journal of the Chinese Chemical Society. – 2013. – Т. 60. – №. 7. – С. 745-754.
97. Rondla R., Lin J. C. Y., Yang C. T., Lin I. J. B. Strong tendency of homeotropic alignment and anisotropic lithium ion conductivity of sulfonate functionalized zwitterionic imidazolium ionic liquid crystals //Langmuir. – 2013. – Т. 29. – №. 37. – С. 11779-11785.
98. Chi W. S., Jeon H., Kim S. J., Kim D. J., Kim J. H. Ionic liquid crystals: Synthesis, structure and applications to I 2-free solid-state dye-sensitized solar cells //Macromolecular Research. – 2013. – Т. 21. – №. 3. – С. 315-320.
99. Westphal E., Silva D., Molin F., Gallardo H. Pyridinium and imidazolium 1, 3, 4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation //RSC advances. – 2013. – Т. 3. – №. 18. – С. 6442-6454.
100. Yang M., Mallick B., Mudring A. V. On the mesophase formation of 1, 3-dialkylimidazolium ionic liquids //Crystal growth & design. – 2013. – Т. 13. – №. 7. – С. 3068-3077.

101. Schenkel M. R., Shao R., Robertson L. A., Wiesenauer B. R., Clark N. A., Gin D. L. New ionic organic compounds containing a linear tris (imidazolium) core and their thermotropic liquid crystal behaviour //Liquid Crystals. – 2013. – T. 40. – №. 8. – C. 1067-1081.
102. Ji Y., Shi R., Wang Y., Saielli G. Effect of the chain length on the structure of ionic liquids: from spatial heterogeneity to ionic liquid crystals //The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – T. 117. – №. 4. – C. 1104-1109.
103. Gao Y., Slattery J. M., Bruce D. W. Columnar thermotropic mesophases formed by dimeric liquid-crystalline ionic liquids exhibiting large mesophase ranges //New Journal of Chemistry. – 2011. – T. 35. – №. 12. – C. 2910-2918.
104. Getsis A., Mudring A. V. Switchable Green and White Luminescence in Terbium-Based Ionic Liquid Crystals //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – T. 2011. – №. 21. – C. 3207-3213.
105. Douce L., Suisse J. M., Guillon D., Taubert A. Imidazolium-based liquid crystals: a modular platform for versatile new materials with finely tuneable properties and behaviour //Liquid Crystals. – 2011. – T. 38. – №. 11-12. – C. 1653-1661.
106. Sauer S., Saliba S., Tussetschläger S., Baro A., Frey W., Giesselmann F., Laschat S., Kantlehner W. *p*-Alkoxybiphenyls with guanidinium head groups displaying smectic mesophases //Liquid Crystals. – 2009. – T. 36. – №. 3. – C. 275-299.
107. Mathevet F., Masson P., Nicoud J. F., Skoulios A. Smectic liquid crystals from supramolecular guanidinium alkanesulfonates //Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127. – №. 25. – C. 9053-9061.
108. Butschies M., Mansueto M., Haenle J. C., Schneck C., Tussetschläger S., Giesselmann F., Laschat S. Headgroups versus symmetry in congruent ion pairs: which one does the job in mesomorphic aryl guanidinium and aryl imidazolium sulphonates? //Liquid Crystals. – 2014. – T. 41. – №. 6. – C. 821-838.
109. Tanabe K., Suzui Y., Hasegawa M., Kato T. Full-color tunable photoluminescent ionic liquid crystals based on tripodal pyridinium,

- pyrimidinium, and quinolinium salts //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 12. – C. 5652-5661.
110. Lava K., Evrard Y., Hecke K. V., Meervelt L. V., Binnemans K. Quinolinium and isoquinolinium ionic liquid crystals //RSC advances. – 2012. – T. 2. – №. 21. – C. 8061-8070.
111. Cardinaels T., Lava K., Goossens K., Eliseeva S. V., Binnemans K. 1, 10-phenanthroline ionic liquid crystals //Langmuir. – 2011. – T. 27. – №. 5. – C. 2036-2043.
112. Lu J. T., Lee C. K., Lin I. J. B. Ionic liquid crystals derived from 4-hydroxypyridine //Soft Matter. – 2011. – T. 7. – №. 7. – C. 3491-3501.
113. Taguchi S., Ichikawa T., Kato T., Ohno H. Nano-biphasic ionic liquid systems composed of hydrophobic phosphonium salts and a hydrophilic ammonium salt //Chemical Communications. – 2012. – T. 48. – №. 43. – C. 5271-5273.
114. Ichikawa T., Yoshio M., Hamasaki A., Taguchi S., Liu F., Zeng X., Ungar G., Ohno H., Kato T. Induction of thermotropic bicontinuous cubic phases in liquid-crystalline ammonium and phosphonium salts //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 5. – C. 2634-2643.
115. Jankowiak A., Kanazawa J., Kaszynski P., Takita R., Uchiyama M. [closo-1-CB11H11-1-Ph]⁻ as a structural element for ionic liquid crystals //Journal of Organometallic Chemistry. – 2013. – T. 747. – C. 195-200.
116. Pecyna J., Sivaramamoorthy A., Jankowiak A., Kaszynski P. Anion driven ionic liquid crystals: The effect of the connecting group in [closo-1-CB9H10]-derivatives on mesogenic properties //Liquid Crystals. – 2012. – T. 39. – №. 8. – C. 965-971.
117. Tripathi C. S. P., Leys J., Losada-Pérez P., Lava K., Binnemans K., Glorieux C., Thoen J. Adiabatic scanning calorimetry study of ionic liquid crystals with highly ordered crystal smectic phases //Liquid Crystals. – 2013. – T. 40. – №. 3. – C. 329-338.

118. Saielli G., Voth G. A., Wang Y. Diffusion mechanisms in smectic ionic liquid crystals: insights from coarse-grained MD simulations //Soft Matter. – 2013. – T. 9. – №. 24. – C. 5716-5725.
119. Dechambenoit P., Ferlay S., Donnio B., Guillon D., Hosseini M. W. From tectons to luminescent supramolecular ionic liquid crystals //Chemical Communications. – 2011. – T. 47. – №. 2. – C. 734-736.
120. Percec V., Johansson G., Heck J., Ungar G., Batty S. V. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular cylindrical channel-like architectures from 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16-octahydro-1, 4, 7, 10, 13-pentaoxabenzocyclopentadecen-2-ylmethyl 3, 4, 5-tris (p-dodecyloxybenzyloxy) benzoate //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1993. – №. 13. – C. 1411-1420.
121. Percec V., Heck J., Tomazos D., Falkenberg F., Blackwell J., Ungar G. Self-assembly of taper-shaped monoesters of oligo (ethylene oxide) with 3, 4, 5-tris (p-dodecyloxybenzyloxy) benzoic acid and of their polymethacrylates into tubular supramolecular architectures displaying a columnar mesophase //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1993. – №. 22. – C. 2799-2811.
122. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D. Towards tobacco mosaic virus-like self-assembled supramolecular architectures //Macromolecular Symposia. – Basel : Hüthig & Wepf Verlag, 1994. – T. 77. – №. 1. – C. 237-265.
123. Kwon Y. K., Danko C., Chvalun S., Blackwell J., Heck J.A., Percec V. Comparison of the supramolecular structures formed by a polymethacrylate with a highly tapered side chain and its monomeric precursor //Macromolecular Symposia. – Basel : Hüthig & Wepf Verlag, 1994. – T. 87. – №. 1. – C. 103-114.
124. Kwon Y. K., Chvalun S., Schneider A.-I., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. Supramolecular tubular structures of a polymethacrylate with tapered side groups in aligned hexagonal phases //Macromolecules. – 1994. – T. 27. – №. 21. – C. 6129-6132.
125. Chvalun S. N., Blackwell J., Kwon Y. K., Percec V. Small angle x-ray analysis of the effect of temperature on the self-assembling columnar structures formed by

- a polymethacrylate with highly tapered side groups and by one of its low molar mass precursors //Macromolecular Symposia. – Basel : Hüthig & Wepf Verlag, 1997. – Т. 118. – №. 1. – С. 663-675.
126. Chvalun S. N., Blackwell J., Cho J. D., Kwon Y. K., Percec V., Heck J. A. X-ray analysis of the internal rearrangement of the self-assembling columnar structure formed by a highly tapered molecule //Polymer. – 1998. – Т. 39. – №. 19. – С. 4515-4522.
127. Чвалун С. Н., Щербина М. А., Быкова И. В., Blackwell J., Percec V., Kwon Y. K., Cho J.D. Температурное поведение самоорганизующихся систем на основе полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями и их макрономеров //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2001. – Т. 43. – №. 1. – С. 40-52.
128. Чвалун С. Н., Щербина М. А., Быкова И. В., Blackwell J., Percec V. Двумерные и трехмерные мезофазы, образованные монодендронами на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – Т. 44. – №. 12. – С. 2134-2143.
129. Wilson D. A., Andreopoulou K.A., Peterca M., Leowanawat P., Sahoo D., Partridge B. E., Xiao Q., Huang N., Heiney P. A., Percec V. Supramolecular Spheres Self-Assembled from Conical Dendrons Are Chiral //Journal of the American Chemical Society. – 2019. – Т. 141. – №. 15. – С. 6162-6166.
130. Nuckolls C., Katz T. J. Synthesis, structure, and properties of a helical columnar liquid crystal //Journal of the American Chemical Society. – 1998. – Т. 120. – №. 37. – С. 9541-9544.
131. Ungar G., Liu Y., Zeng X., Percec V., Cho W. D. Giant supramolecular liquid crystal lattice //Science. – 2003. – Т. 299. – №. 5610. – С. 1208-1211.
132. Weber C. H. M., Liu F., Zeng X., Ungar U., Mullin N., Hobbs J. K., Jahr M., Lehmann M. Body-centered cubic phase in 3-arm star mesogens: a torsional tapping AFM and GISAXS study //Soft Matter. – 2010. – Т. 6. – №. 21. – С. 5390-5396.

133. Ungar G., Zeng X. Frank–Kasper, quasicrystalline and related phases in liquid crystals //Soft Matter. – 2005. – T. 1. – №. 2. – C. 95-106.
134. Williams R. The geometrical foundation of natural structure: A source book of design. – New York: Dover, 1979. – C. 246.
135. Charvolin J., Sadoc J. F. Periodic systems of frustrated fluid films and «micellar» cubic structures in liquid crystals //Journal de Physique. – 1988. – T. 49. – №. 3. – C. 521-526.
136. Luzzati V., Vargas R., Gulik A., Mariani P., Seddon J. M., Rivas E. Lipid polymorphism: a correction. The structure of the cubic phase of extinction symbol Fd--consists of two types of disjointed reverse micelles embedded in a three-dimensional hydrocarbon matrix //Biochemistry. – 1992. – T. 31. – №. 1. – C. 279-285.
137. Weaire D., Phelan R. A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces //Philosophical Magazine Letters. – 1994. – T. 69. – №. 2. – C. 107-110.
138. Percec V., Holerca M. N., Uchida S., Cho W. D., Ungar G., Lee Y., Yeardley, D. J. Exploring and expanding the three-dimensional structural diversity of supramolecular dendrimers with the aid of libraries of alkali metals of their AB₃ minidendritic carboxylates //Chemistry–A European Journal. – 2002. – T. 8. – №. 5. – C. 1106-1117.
139. Laibinis P.E., Whitesides G. M., Allara D.L., Tao Y.T., Parikh A.N., Nuzzo R.G. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of *n*-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold //Journal of the American Chemical Society. – 1991. – T. 113. – №. 19. – C. 7152-7167.
140. Volmer M., Stratmann M., Viehhaus H. Electrochemical and electron spectroscopic investigations of iron surfaces modified with thiols //Surface and Interface Analysis. – 1990. – T. 16. – №. 1-12. – C. 278-282.
141. Volmer M., Stratmann M., Viehhaus H. Electrochemical and electron spectroscopic investigations of iron surfaces modified with thiols //Surface and Interface Analysis. – 1990. – T. 16. – №. 1-12. – C. 278-282.

142. Love J.C., Wolfe D.B., Haasch R., Chabinyc M.L., Paul K.E., Whitesides G.M., Nuzzo R.G. Formation and structure of self-assembled monolayers of alkanethiolates on palladium //Journal of the American Chemical Society. – 2003. – T. 125. – №. 9. – C. 2597-2609.
143. Allara D. L., Nuzzo R. G. Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface //Langmuir. – 1985. – T. 1. – №. 1. – C. 45-52.
144. Allara D. L., Nuzzo R. G. Spontaneously organized molecular assemblies. 2. Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of solution-adsorbed n-alkanoic acids on an oxidized aluminum surface //Langmuir. – 1985. – T. 1. – №. 1. – C. 52-66.
145. Sheen C.W., Shi J.X., Martensson J., Parikh A.N., Allara D.L. A new class of organized self-assembled monolayers: alkane thiols on gallium arsenide (100) //Journal of the American Chemical Society. – 1992. – T. 114. – №. 4. – C. 1514-1515.
146. Abbott N. L., Folkers J. P., Whitesides G. M. Manipulation of the wettability of surfaces on the 0.1-to 1-micrometer scale through micromachining and molecular self-assembly //Science. – 1992. – T. 257. – №. 5075. – C. 1380-1382.
147. Bollani M., Piagge R., Narducci D. Modulation of Si (100) electronic surface density due to supramolecular interactions of gaseous molecules with self-assembled organic monolayers //Materials Science and Engineering: C. – 2001. – T. 15. – №. 1-2. – C. 253-255.
148. Ashurst W.R., Yau C., Carraro C., Maboudian R., Dugger M.T. Dichlorodimethylsilane as an anti-stiction monolayer for MEMS: a comparison to the octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer //Journal of microelectromechanical systems. – 2001. – T. 10. – №. 1. – C. 41-49.
149. Li Q.L., Mathur G., Homsy M., Surthi S., Misra V., Malinovskii V., Schweikart K.H., Yu L.H., Lindsey J.S., Liu Z.M., Dabke R.B., Yasserli A., Bocian D.F., Kuhr W.G. Capacitance and conductance characterization of

- ferrocene-containing self-assembled monolayers on silicon surfaces for memory applications //Applied physics letters. – 2002. – T. 81. – №. 8. – C. 1494-1496.
150. Hong S., Reifenberger R., Tian W., Datta S., Henderson J.I., Kubiak C.P. Molecular conductance spectroscopy of conjugated, phenyl-based molecules on Au (111): the effect of end groups on molecular conduction //Superlattices and Microstructures. – 2000. – T. 28. – №. 4. – C. 289-303.
151. Gorman C. B., Carroll R. L., Fuierer R. R. Negative differential resistance in patterned electroactive self-assembled monolayers //Langmuir. – 2001. – T. 17. – №. 22. – C. 6923-6930.
152. Wilbur J.L., Kumar A., Kim E., Whitesides G.M. Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers //Advanced materials. – 1994. – T. 6. – №. 7-8. – C. 600-604.
153. Berggren K.K., Bard A., Wilbur J.L., Gillaspay J.D., Helg A.G., McClelland J.J., Rolston S.L., Phillips W.D., Prentiss M., Whitesides G.M. Microlithography by using neutral metastable atoms and self-assembled monolayers //Science. – 1995. – T. 269. – №. 5228. – C. 1255-1257.
154. Lercel M.J., Craighead H.G., Parikh A.N., Seshadri K., D.L.Allara D.L. Sub-10 nm lithography with self-assembled monolayers //Applied physics letters. – 1996. – T. 68. – №. 11. – C. 1504-1506.
155. Sun S., Leggett G. J. Generation of nanostructures by scanning near-field photolithography of self-assembled monolayers and wet chemical etching //Nano letters. – 2002. – T. 2. – №. 11. – C. 1223-1227.
156. Rogers J.A., Bao Z., Meier M., Dodabalapur A., Schueller O.J.A., Whitesides G.M. Printing, molding, and near-field photolithographic methods for patterning organic lasers, smart pixels and simple circuits //Synthetic metals. – 2000. – T. 115. – №. 1-3. – C. 5-11.
157. Whitesides G.M., Ostuni E., Takayama S., Jiang X.Y., Ingber D.E. Soft lithography in biology and biochemistry //Annual review of biomedical engineering. – 2001. – T. 3. – №. 1. – C. 335-373.

158. Jackman R. J., Wilbur J. L., Whitesides G. M. Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing //Science. – 1995. – T. 269. – №. 5224. – C. 664-666.
159. Smith P.A., Nordquist C.D., Jackson T.N., Mayer T.S., Martin B.R., Mbindyo J., Mallouk T.E. Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 77. – №. 9. – C. 1399-1401.
160. Thurn-Albrecht T., DeRouchey J., Russell T.P., Jaeger H.M. Overcoming interfacial interactions with electric fields //Macromolecules. – 2000. – T. 33. – №. 9. – C. 3250-3253.
161. Míguez H., Yang S. M., Ozin G. A. Optical properties of colloidal photonic crystals confined in rectangular microchannels //Langmuir. – 2003. – T. 19. – №. 8. – C. 3479-3485.
162. Xu X., Majetich S. A., Asher S. A. Mesoscopic monodisperse ferromagnetic colloids enable magnetically controlled photonic crystals //Journal of the American Chemical Society. – 2002. – T. 124. – №. 46. – C. 13864-13868.
163. Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis //Chemical reviews. – 1997. – T. 97. – №. 6. – C. 2373-2420.
164. Ying J. Y., Mehnert C. P., Wong M. S. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials //Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – T. 38. – №. 1-2. – C. 56-77.
165. Davis M. E. Ordered porous materials for emerging applications //Nature. – 2002. – T. 417. – №. 6891. – C. 813-821.
166. Wan Y., Zhao D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates //Chemical reviews. – 2007. – T. 107. – №. 7. – C. 2821-2860.
167. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates //Journal of the American Chemical Society. – 1992. – T. 114. – №. 27. – C. 10834-10843.

168. Tanev P. T., Pinnavaia T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves //science. – 1995. – T. 267. – №. 5199. – C. 865-867.
169. Huo Q.S., Margolese D.I., Ciesla U., Feng P.Y., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schuth F., Stucky G.D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials //Nature. – 1994. – T. 368. – №. 6469. – C. 317-321.
170. Zhao D.Y., Feng J.L., Huo Q.S., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores //Science. – 1998. – T. 279. – №. 5350. – C. 548-552.
171. Che S., Garcia-Bennett A.E., Yokoi T., Sakamoto K., Kunieda H., Terasaki O., Tatsumi T. A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure //Nature materials. – 2003. – T. 2. – №. 12. – C. 801-805.
172. Wan Y., Yang H., Zhao D. “Host– Guest” chemistry in the synthesis of ordered nonsiliceous mesoporous materials //Accounts of chemical research. – 2006. – T. 39. – №. 7. – C. 423-432.
173. Lee J., Kim J., Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials //Advanced Materials. – 2006. – T. 18. – №. 16. – C. 2073-2094.
174. Wan Y., Shi Y., Zhao D. Supramolecular aggregates as templates: ordered mesoporous polymers and carbons //Chemistry of Materials. – 2008. – T. 20. – №. 3. – C. 932-945.
175. Yen M.-H., Chaiprapa J., Zeng X.-B., Liu Y.S., Cseh L., Mehl G.H., Ungar G. Added Alkane Allows Thermal Thinning of Supramolecular Columns by Forming Superlattice. An X-ray and Neutron Study //Journal of the American Chemical Society. – 2016. – T. 138. – №. 18. – C. 5757-5760.
176. Kato T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures //Science. – 2002. – T. 295. – №. 5564. – C. 2414-2418.
177. Kato T., Yoshio M., Ichikawa T., Soberats B., Ohno H., Funahashi M. Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals //Nature Reviews Materials. – 2017. – T. 2. – №. 4. – C. 1-20.

178. Feng X., Tousley M. E., Cowan M. G., Wiesenauer B. R., Nejati S., Choo Y., Noble R. D., Elimelech M., Osuji C. O. Scalable fabrication of polymer membranes with vertically aligned 1 nm pores by magnetic field directed self-assembly //ACS Nano. – 2014. – T. 8. – №. 12. – C. 11977-11986.
179. Yoshio M., Mukai T., Kanie K., Yoshizawa M., Ohno H., Kato T. Layered ionic liquids: anisotropic ion conduction in new self-organized liquid-crystalline materials //Advanced Materials. – 2002. – T. 14. – №. 5. – C. 351-354.
180. Iinuma Y., Kishimoto K., Sagara Y., Yoshio M., Mukai T., Kobayashi I., Ohno H., Kato T. Uniaxially Parallel Alignment of a Smectic A Liquid-Crystalline Rod-Coil Molecule and Its Lithium Salt Complexes Using Rubbed Polyimides //Macromolecules. – 2007. – T. 40. – №. 14. – C. 4874-4878.
181. Soberats B., Uchida E., Yoshio M., Kagimoto J., Ohno H., Kato T. Macroscopic photocontrol of ion-transporting pathways of a nanostructured imidazolium-based photoresponsive liquid crystal //Journal of the American Chemical Society. – 2014. – T. 136. – №. 27. – C. 9552-9555.
182. Li J., Kamata K., Komura M., Yamada T., Yoshida H., Iyoda T. Anisotropic ion conductivity in liquid crystalline diblock copolymer membranes with perpendicularly oriented PEO cylindrical domains //Macromolecules. – 2007. – T. 40. – №. 23. – C. 8125-8128.
183. Uchida Y., Matsumoto T., Akita T., Nishiyama N. Ion conductive properties in ionic liquid crystalline phases confined in a porous membrane //Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – T. 3. – №. 24. – C. 6144-6147.
184. Shimura H., Yoshio M., Hamasaki A., Mukai T., Ohno H., Kato T. Electric-Field-Responsive Lithium-Ion Conductors of Propylenecarbonate-Based Columnar Liquid Crystals //Advanced Materials. – 2009. – T. 21. – №. 16. – C. 1591-1594.
185. Feng X., Nejati S., Cowan M. G., Tousley M. E., Wiesenauer B. R., Noble R. D., Elimelech M., Gin D. L., Osuji C. O. Thin polymer films with continuous vertically aligned 1 nm pores fabricated by soft confinement //ACS Nano. – 2016. – T. 10. – №. 1. – C. 150-158.

186. Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – T. 45. – №. 1. – C. 38-68.
187. Tschierske C. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52. – №. 34. – C. 8828-8878.
188. Yoshio M. et al. One-dimensional ion transport in self-organized columnar ionic liquids // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – T. 126. – №. 4. – C. 994-995.
189. Yoshio M. et al. One-dimensional ion-conductive polymer films: alignment and fixation of ionic channels formed by self-organization of polymerizable columnar liquid crystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – T. 128. – №. 16. – C. 5570-5577.
190. Ikeda T. Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – T. 13. – №. 9. – C. 2037-2057.
191. Kawatsuki N. Photoalignment and photoinduced molecular reorientation of photosensitive materials // *Chemistry Letters*. – 2011. – T. 40. – №. 6. – C. 548-554.
192. Kosa T. et al. Light-induced liquid crystallinity // *Nature*. – 2012. – T. 485. – №. 7398. – C. 347-349.
193. Zakrevskyy Y., Stumpe J., Faul C. F. J. A supramolecular approach to optically anisotropic materials: photosensitive ionic self-assembly complexes // *Advanced Materials*. – 2006. – T. 18. – №. 16. – C. 2133-2136.
194. Soberats B., Yoshio M., Ichikawa T., Taguchi S., Ohno H., Kato T. 3D anhydrous proton-transporting nanochannels formed by self-assembly of liquid crystals composed of a sulfobetaine and a sulfonic acid // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135. – №. 41. – C. 15286-15289.

195. Tan B. H., Yoshio M., Kato T. Induction of columnar and smectic phases for spiropyran derivatives: effects of acidichromism and photochromism //Chemistry—An Asian Journal. – 2008. – T. 3. – №. 3. – C. 534-541.
196. Su X., Voskian S., Hughes R. P, Aprahamian I. Manipulating Liquid-Crystal Properties Using a pH Activated Hydrazone Switch //Angewandte Chemie. – 2013. – T. 125. – №. 41. – C. 10934-10939.
197. Lowe A. M., Abbott N. L. Liquid crystalline materials for biological applications //Chemistry of Materials. – 2012. – T. 24. – №. 5. – C. 746-758.
198. Sagara Y., Kato T. Brightly Tricolored Mechanochromic Luminescence from a Single-Luminophore Liquid Crystal: Reversible Writing and Erasing of Images //Angewandte Chemie. – 2011. – T. 123. – №. 39. – C. 9294-9298.
199. Beneduci A., Cospito S., La Deda M., Veltri L., Chidichimo G. Electrofluorochromism in π -conjugated ionic liquid crystals //Nature Communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 1-8.
200. Langmuir I. The Mechanism of the Surface Phenomena of Flotation," a paper read before The Faraday Society, 1k July 1919 //Trans. Faraday Soc. 15. – 1920. – T. 62.
201. Blodgett K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface //Journal of the American Chemical Society. – 1935. – T. 57. – №. 6. – C. 1007-1022.
202. Gaines G. L. Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. – 1966.
203. Zyss J. Nonlinear organic materials for integrated optics-A review //JMoEl. – 1985. – T. 1. – C. 25-45.
204. Eich M., Wendorff J.H., Reck B., Ringsdorf H. Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals //Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications. – 1987. – T. 8. – №. 1. – C. 59-63.
205. Jones R., Winter C.S., Tredgold R.H., Hodge H., Hoorfar A. Electron-beam resists from Langmuir-Blodgett films of poly (styrene/maleic anhydride) derivatives //Polymer. – 1987. – T. 28. – №. 10. – C. 1619-1626.

206. Barraud A. Polymerization in Langmuir-Blodgett films and resist applications //Thin Solid Films. – 1983. – T. 99. – №. 1-3. – C. 317-321.
207. McNamee M. G., Ochoa E. L. M. Reconstitution of acetylcholine receptor function in model membranes //Neuroscience. – 1982. – T. 7. – №. 10. – C. 2305-2319.
208. McConnell H.M., Watts T.H., Weis R.M., Brian A.A. Supported planar membranes in studies of cell-cell recognition in the immune system //Biochimica et biophysica acta. – 1986. – T. 864. – №. 1. – C. 95-106.
209. Saperstein D. D. Order-disorder transitions in arachidate monolayers //The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – T. 90. – №. 7. – C. 1408-1412.
210. Rabe J. P., Swalen J. D., Rabolt J. F. Order-disorder transitions in Langmuir-Blodgett films. III. Polarized Raman studies of cadmium arachidate using integrated optical techniques //The Journal of chemical physics. – 1987. – T. 86. – №. 3. – C. 1601-1607.
211. Vickers A.J., Tredgold R.H., Hodge P., Khoshdel E., Girling I. An investigation of liquid-crystal side-chain polymeric Langmuir-Blodgett films as optical waveguides //Thin Solid Films. – 1985. – T. 134. – №. 1-3. – C. 43-48.
212. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Ungar G. Molecular-recognition-directed self-assembly of supramolecular polymers //Journal of Macromolecular Science—Pure and Applied Chemistry. – 1994. – T. 31. – №. 8. – C. 1031-1070.
213. Beginn U., Yan L., Chvalun S.N., Scherbina M.A., Bakirov A., Möller M. Thermotropic columnar mesophases of wedge-shaped benzenesulfonic acid mesogens //Liquid Crystals. – 2008. – T. 35. – №. 9. – C. 1073-1093.
214. Phillips K.E.S., Katz T.J., Jockusch S., Lovinger A.J., Turro N.J. Synthesis and properties of an aggregating heterocyclic helicene //Journal of the American Chemical Society. – 2001. – T. 123. – №. 48. – C. 11899-11907.
215. Dix J. P., Vögtle F. Ligandstruktur und Komplexierung, L. Ionenselektive Farbstoffkronenether //Chemische Berichte. – 1980. – T. 113. – №. 2. – C. 457-470.

216. Hosemann R., Hindeleh A. M. Structure of crystalline and paracrystalline condensed matter //Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 1995. – T. 34. – №. 4. – C. 327-356.
217. Smilgies D.-M., Boudet N., Struth B., Konovalov O. Troika II: a versatile beamline for the study of liquid and solid interfaces //Journal of synchrotron radiation. – 2005. – T. 12. – №. 3. – C. 329-339.
218. Stuchebryukov S.D., Selektor S.L., Silantieva D.A., Shokurov A.V. Peculiarities of the reflection-absorption and transmission spectra of ultrathin films under normal incidence of light //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2013. – T. 49. – №. 2. – C. 189-197.
219. Masuko T., Okuizumi K., Yonetake K., Magill J.H. Phase transformations in polyphosphazenes by the depolarized light intensity method. I. General features and examples //Macromolecules. – 1989. – T. 22. – №. 12. – C. 4636-4641.
220. Binsbergen F. L. Depolarization of linearly polarized light by a polycrystalline specimen //Journal of Macromolecular Science, Part B. – 1970. – T. 4. – №. 4. – C. 837-851.
221. Sajkiewicz P., Gradys A., Misztal-Faraj B. Quantitative analysis of crystallization kinetics by light depolarization technique. Possibilities and limitations //European polymer journal. – 2010. – T. 46. – №. 10. – C. 2051-2062.
222. Sun H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – T. 102. – №. 38. – C. 7338-7364.
223. Sun H., Ren P., Fried J. R. The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes //Computational and Theoretical Polymer Science. – 1998. – T. 8. – №. 1-2. – C. 229-246.
224. Rigby D., Sun H., Eichinger B. E. Computer simulations of poly (ethylene oxide): force field, pvt diagram and cyclization behaviour //Polymer International. – 1997. – T. 44. – №. 3. – C. 311-330.
225. Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard W.A., Skiff W.M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics

- simulations //Journal of the American chemical society. – 1992. – Т. 114. – №. 25. – С. 10024-10035.
226. Casewit C. J., Colwell K. S., Rappe A. K. Application of a universal force field to organic molecules //Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Т. 114. – №. 25. – С. 10035-10046.
227. Rappe A. K., Colwell K. S., Casewit C. J. Application of a universal force field to metal complexes //Inorganic Chemistry. – 1993. – Т. 32. – №. 16. – С. 3438-3450.
228. Guinier A. Théorie et Technique de la Radiocristallographie Second Edition (Paris: Dunod). – 1956.
229. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. – Изд-во Академии наук СССР, 1963.
230. Каули Д. Физика дифракции: Пер. с англ. – Мир, 1979.
231. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Курс теоретической физики т. 3: Квантовая механика //Нерелятивистская теория. – 1974.
232. Снеддон И., Матвеев А. Н. Преобразования Фурье: пер. с англ. – Иностранной литературы, 1955.
233. Debye P., Bueche A. M. Scattering by an inhomogeneous solid //Journal of Applied Physics. – 1949. – Т. 20. – №. 6. – С. 518-525.
234. Филиппович В. Н. К теории рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами //ЖТФ. – 1956. – Т. 26. – №. 2. – С. 398.
235. Бохнер С. Лекции об интегралах Фурье: С добавлением автора о монотонных функциях, интегралах Стильбеса и гармоническом анализе: Пер. с англ. – Физматгиз, 1962.
236. Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen //Kolloid-Zeitschrift. – 1951. – Т. 124. – №. 2. – С. 83-114.
237. Schmidt P. W. Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems //Journal of Applied Crystallography. – 1991. – Т. 24. – №. 5. – С. 414-435.

238. Dosch H., Batterman B. W., Wack D. C. Depth-controlled grazing-incidence diffraction of synchrotron x radiation //Physical review letters. – 1986. – T. 56. – №. 11. – C. 1144.
239. Dosch H. Evanescent absorption in kinematic surface Bragg diffraction //Physical Review B. – 1987. – T. 35. – №. 5. – C. 2137.
240. Parratt L. G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays //Physical review. – 1954. – T. 95. – №. 2. – C. 359.
241. Kiessig H. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten //Annalen der Physik. – 1931. – T. 402. – №. 7. – C. 769-788.
242. Fisk S., Widom B. Structure and free energy of the interface between fluid phases in equilibrium near the critical point //The Journal of Chemical Physics. – 1969. – T. 50. – №. 8. – C. 3219-3227.
243. Binder K. Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures //The Journal of chemical physics. – 1983. – T. 79. – №. 12. – C. 6387-6409.
244. Broseta D. et al. Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces //Macromolecules. – 1990. – T. 23. – №. 1. – C. 132-139.
245. Helfand E., Bhattacharjee S. M., Fredrickson G. H. Molecular weight dependence of polymer interfacial tension and concentration profile //The Journal of chemical physics. – 1989. – T. 91. – №. 11. – C. 7200-7208.
246. Schubert D. W., Stamm M. Influence of chain length on the interface width of an incompatible polymer blend //EPL (Europhysics Letters). – 1996. – T. 35. – №. 6. – C. 419.
247. Tang H., Freed K. F. Interfacial studies of incompressible binary blends //The Journal of chemical physics. – 1991. – T. 94. – №. 9. – C. 6307-6322.
248. Als-Nielsen J. Structure and Dynamics of Surfaces II: Phenomena, Models, and Methods. – Springer, 1986. – T. 2.
249. Als-Nielsen J., Jacquemain D., Kjær K., Leveiller F., Lahav M. Principles and applications of grazing incidence x-ray and neutron scattering from ordered

- molecular monolayers at the air-water interface //Physics Reports. – 1994. – T. 246. – №. 5. – C. 254.
250. Pershan P. S. Structure of surfaces and interfaces as studied using synchrotron radiation. Liquid surfaces //Faraday Discussions of the Chemical Society. – 1990. – T. 89. – C. 231-245.
251. Sanyal M.K., Basu J.K., Datta A., Banerjee S. Determination of small fluctuations in electron density profiles of thin films: Layer formation in a polystyrene film //EPL (Europhysics Letters). – 1996. – T. 36. – №. 4. – C. 265.
252. Doerr A.K., Tolan M., Seydel T. The interface structure of thin liquid hexane films //Physica B: Condensed Matter. – 1998. – T. 248. – №. 1-4. – C. 263-268.
253. Clinton W. L. Phase determination in x-ray and neutron reflectivity using logarithmic dispersion relations //Physical Review B. – 1993. – T. 48. – №. 1. – C. 1.
254. Reiss G. Phase effects in neutron reflection by microemulsions and polymers //Physica B: Condensed Matter. – 1996. – T. 221. – №. 1-4. – C. 533-537.
255. Fontes E., Heiney P., Ohba M., Haseltine J.N., Smith A.B. Molecular disorder in columnar-phase discotic liquid-crystal strands //Physical Review A. – 1988. – T. 37. – №. 4. – C. 1329.
256. Adam D., Schuhmaher P., Simmerer J., Haussling L., Siemensmeyer K., Eitzbach K.H., Ringsdorf H., Haarer D. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal //Nature. – 1994. – T. 371. – №. 6493. – C. 141-143.
257. Wunderlich B. Metastable mesophases //Macromolecular Symposia. – Basel : Hüthig & Wepf Verlag, 1997. – T. 113. – №. 1. – C. 51-65.
258. Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. Fluorophobic effect induces the self-assembly of semifluorinated tapered monodendrons containing crown ethers into supramolecular columnar dendrimers which exhibit a homeotropic hexagonal columnar liquid crystalline phase //Journal of the American Chemical Society. – 1996. – T. 118. – №. 41. – C. 9855-9866.

259. Bassett D. C., Block S., Piermarini G. J. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth //Journal of Applied Physics. – 1974. – Т. 45. – №. 10. – С. 4146-4150.
260. Kwon Y.K. // PhD. Diss. 1996. Department of Macromolecular Science. Case Western Reserve University. Cleveland, Ohio, USA.
261. Sauer T. Hexagonal-columnar mesophases in substituted phthalocyaninatopolysiloxanes //Macromolecules. – 1993. – Т. 26. – №. 8. – С. 2057-2063.
262. Rayleigh L. XVI. On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force //The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1892. – Т. 34. – №. 207. – С. 145-154.
263. Barrière B., Sekimoto K., Leibler L. Peristaltic instability of cylindrical gels //The Journal of chemical physics. – 1996. – Т. 105. – №. 4. – С. 1735-1738.
264. Нестеров А. Е. Свойства растворов и смесей полимеров: Справочник по физической химии полимеров.-Т. 1 //Астраханский государственный университет, Московский государственный университет печати. – 1984.
265. Förster S., Khandpur A.K., Zhao J., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W. Complex phase behavior of polyisoprene-polystyrene diblock copolymers near the order-disorder transition //Macromolecules. – 1994. – Т. 27. – №. 23. – С. 6922-6935.
266. Mogi Y., Nomura M., Kotsuji H., Ohnishi K., Matsushita Y., Noda I. Superlattice structures in morphologies of the ABC triblock copolymers //Macromolecules. – 1994. – Т. 27. – №. 23. – С. 6755-6760.
267. Vigild M.E., Almdal K., Mortensen K., Hamley I.W., Fairclough J.P.A., Ryan A.J. Transformations to and from the gyroid phase in a diblock copolymer //Macromolecules. – 1998. – Т. 31. – №. 17. – С. 5702-5716.
268. Alexander L. E. X-ray diffraction methods in polymer science. – 1969.
269. Wohlgemuth M., Yufa N., Hoffman J., Thomas E.L. Triply periodic bicontinuous cubic microdomain morphologies by symmetries //Macromolecules. – 2001. – Т. 34. – №. 17. – С. 6083-6089.

270. Jinnai H., Watashiba H., Kajihara T., Takahashi M. Connectivity and topology of a phase-separating bicontinuous structure in a polymer mixture: direct measurements of coordination number, inter-junction distances and Euler characteristic //The Journal of chemical physics. – 2003. – Т. 119. – №. 14. – С. 7554-7559.
271. Nishikawa Y., Koga T., Hashimoto T., Jinnai H. Measurements of interfacial curvatures of bicontinuous structure from three-dimensional digital images. 2. A sectioning and fitting method //Langmuir. – 2001. – Т. 17. – №. 11. – С. 3254-3265.
272. Hyde S. T. Bicontinuous structures in lyotropic liquid crystals and crystalline hyperbolic surfaces //Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1996. – Т. 1. – №. 5. – С. 653-662.
273. Choy D., Chen S. H. Clipped random wave analysis of anisometric lamellar microemulsions //Physical Review E. – 2001. – Т. 63. – №. 2. – С. 021401.
274. Burghardt W.R., Krishnan K., Bates F.S., Lodge T.P. Linear viscoelasticity of a polymeric bicontinuous microemulsion //Macromolecules. – 2002. – Т. 35. – №. 10. – С. 4210-4215.
275. Fredrickson G. H., Ganesan V., Drolet F. Field-theoretic computer simulation methods for polymers and complex fluids //Macromolecules. – 2002. – Т. 35. – №. 1. – С. 16-39.
276. Scriven L. E. Equilibrium bicontinuous structure //Nature. – 1976. – Т. 263. – №. 5573. – С. 123-125.
277. Yakunin A. N. A bicontinuous structure in some systems with cubic mesophases //Central European Journal of Physics. – 2004. – Т. 2. – №. 3. – С. 535-555.
278. Schwarz U., Gompper G. Bicontinuous surfaces in self-assembling amphiphilic systems //Morphology of Condensed Matter. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2002. – С. 107-151.
279. Чвалун С. Н., Щербина М. А., Якунин А. Н. Строение гироидной мезофазы, образованной монодендронами с фторированными алкильными

- окончаниями //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49. – №. 2.
280. Percec V., Ahn C.-H., Cho W.-D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Schmidt M., Gerle M., Moller M., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Cheng S.Z.D., Zhang A., Ungar G., Yeardley D.J.P. Visualizable cylindrical macromolecules with controlled stiffness from backbones containing libraries of self-assembling dendritic side groups //Journal of the American Chemical Society. – 1998. – Т. 120. – №. 34. – С. 8619-8631.
281. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – С. 280.
282. Svergun D. I. Mathematical methods in small-angle scattering data analysis //Journal of Applied Crystallography. – 1991. – Т. 24. – №. 5. – С. 485-492.
283. Svergun D. I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria //Journal of applied crystallography. – 1992. – Т. 25. – №. 4. – С. 495-503.
284. Svergun D. I. Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing //Biophysical journal. – 1999. – Т. 76. – №. 6. – С. 2879-2886.
285. Konarev P. V., Petoukhov M. V., Svergun D. I. MASSHA—a graphics system for rigid-body modelling of macromolecular complexes against solution scattering data //Journal of Applied Crystallography. – 2001. – Т. 34. – №. 4. – С. 527-532.
286. Song E., PhD – Thesis, University Osnabrueck 2013, (<https://repositorium.uni-osnabrueck.de/handle/urn:nbn:de:gbv:700-2014010712224>).
287. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Beginn U., Yan L., Möller M., Chvalun S.N. The effect of the shape of the mesogenic group on the structure and phase behavior of 2, 3, 4-tris (dodecyloxy) benzenesulfonates with alkaline cations //Soft Matter. – 2014. – Т. 10. – №. 11. – С. 1746-1757.

288. Bury I., Donnio B., Gallani J.L., Guillon D. Interfacial behavior of a series of amphiphilic block co-dendrimers //Langmuir. – 2007. – T. 23. – №. 2. – C. 619-625.
289. Cain N., van Bogaert J., Gin D.L., Hammond S.R., Schwartz D.K. Self-organization of a wedge-shaped surfactant in monolayers and multilayers //Langmuir. – 2007. – T. 23. – №. 2. – C. 482-487.
290. Genson K.L., Holzmuller J., Villacencio O.F., McGrath D.V., Vaknin D., Tsukruk V.V. Langmuir and grafted monolayers of photochromic amphiphilic monodendrons of low generations //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – T. 109. – №. 43. – C. 20393-20402.
291. Alberts B., Bray D., Lewis J., Raff M., Roberts K., Watson J.D. Molecular biology of the cell. 3rd ed. Garland Publishers: New York. 1994.
292. Nunes S. P., Peinemann K. V. (ed.). Membrane technology: in the chemical industry. – John Wiley & Sons, 2006.
293. Feng X., Huang R. Y. M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1997. – T. 36. – №. 4. – C. 1048-1066.
294. Afonso C. A. M. Crespo J. G. (Hrsg.): Green separation processes //Wiley VCH. – 2005. – T. 323. – C. 337.
295. Noble R. D., Stern S. A. (ed.). Membrane separations technology: principles and applications. – Elsevier, 1995.
296. Robertson M. A. F., Yeager H. L. A fluorescent probe investigation of the origin of superselectivity in perfluorinated ionomer membranes //Macromolecules. – 1996. – T. 29. – №. 15. – C. 5166-5171.
297. Zhu X., Scherbina M.A., Bakirov A.V., Gorzolnik B., Chvalun S.N., Beginn U., Möller M. Methacrylated self-organizing 2, 3, 4-tris (alkoxy) benzenesulfonate: A new concept toward ion-selective membranes //Chemistry of materials. – 2006. – T. 18. – №. 19. – C. 4667-4673.
298. Hoffman E. J. Membrane separations technology: single-stage, multistage, and differential permeation. – Elsevier, 2003.

299. Rau H., Rötger D. Photochromic azobenzenes which are stable in the trans and cis forms //Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1994. – T. 246. – №. 1. – C. 143-146.
300. Ogawa M., Hama M., Kuroda K. Photochromism of azobenzene in the hydrophobic interlayer spaces of dialkyldimethylammonium-fluor-tetrasilicic mica films //Clay Minerals – 1999. – T. 34. – C. 213-220.
301. Segarra-Maset M. D., van Leeuwen P. W. N. M., Freixa Z. Light switches the ligand! Photochromic azobenzene–phosphanes //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – T. 2010. – №. 14. – C. 2075-2078.
302. Verbiest T., van Elshocht S., Persoons A., Nuckolls C., Phillips K.E.S., Katz T.J. Second-order nonlinear optical properties of highly symmetric chiral thin films //Langmuir. – 2001. – T. 17. – №. 16. – C. 4685-4687.
303. Cochran W., Crick F. H., Vand V. The structure of synthetic polypeptides. I. The transform of atoms on a helix //Acta Crystallographica. – 1952. – T. 5. – №. 5. – C. 581-586.
304. Franklin R. E., Klug A. The splitting of layer lines in X-ray fibre diagrams of helical structures: application to tobacco mosaic virus //Acta Crystallographica. – 1955. – T. 8. – №. 12. – C. 777-780.
305. Vyklický L., Eichhorn S. H., Katz T. J. Helical discotic liquid crystals //Chemistry of materials. – 2003. – T. 15. – №. 19. – C. 3594-3601.
306. Percec V., Dulcey A.E., Balagurusamy V.S.K., Miura Y., Smidrkal J., Peterca M., Nummelin S., Edlund U., Hudson S.D., Heiney P.A., Hu D.A., Magonov S.N., Vinogradov S.A. Self-assembly of amphiphilic dendritic dipeptides into helical pores //Nature. – 2004. – T. 430. – №. 7001. – C. 764-768.
307. Dominguez-Sal D., Messeguer X., Subirana J. A. FibreHelix, a program for calculating the X-ray diffraction pattern of macromolecules with helical symmetry: application to DNA coiled coils //Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography. – 2005. – T. 61. – №. 2. – C. 203-206.

308. Natta G., Pino P., Corradini P. Crystalline high polymers of α -olefins //Journal of the American Chemical Society. – 1955. – Т. 77. – №. 6. – С. 1708-1710.
309. Селихова В.И., Одарченко Я.И., Бессонова Н.П., Синевич Е.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Rieger В. Образование гамма-фазы в ориентированном изотактическом полипропилене различной стереорегулярности //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2015. – Т. 57. – №. 4. – С. 311-322.
310. Greer A. L. The thermodynamics of inverse melting //Journal of the Less Common Metals. – 1988. – Т. 140. – С. 327-334.
311. Rastogi S., Newman M., Keller A. Pressure-induced amorphization and disordering on cooling in a crystalline polymer //Nature. – 1991. – Т. 353. – №. 6339. – С. 55-57.
312. Rastogi S., Newman M., Keller A. Unusual pressure-induced phase behavior in crystalline poly-4-methyl-pentene-1 //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1993. – Т. 31. – №. 2. – С. 125-139.
313. Rastogi S., Hoehne G. W. H., Keller A. Inverse melting in crystalline polymers //Polymeric Materials Science and Engineering (USA). – 1999. – Т. 81. – С. 328-329.
314. van Hooy-Corstjens C. S. J., Höhne G. W. H., Rastogi S. Inverse melting in syndiotactic polystyrene //Macromolecules. – 2005. – Т. 38. – №. 5. – С. 1814-1821.
315. Bormann R. Thermodynamics of undercooled liquids and its application to amorphous phase formation //Materials Science and Engineering: A. – 1994. – Т. 178. – №. 1-2. – С. 55-60.
316. Bormann R., Michaelsen C., Sinkler W., Pfullmann Th. Inverse melting of metastable solid solutions //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1996. – Т. 225. – С. 5-14.
317. Bai H. Y., Michaelsen C., Bormann R. Inverse melting in a system with positive heats of formation //Physical Review B. – 1997. – Т. 56. – №. 18. – С. R11361.

318. Yan Z.H., Klassen T., Michaelsen C., Oehring M., Bormann R. Inverse melting in the Ti-Cr system //Physical Review B. – 1993. – T. 47. – №. 14. – C. 8520.
319. Tamman G. In Kristallisieren und Schmelzen, Johann Ambrosius Barth: Leipzig, 1903 //Chapter. – T. 6. – C. 138.
320. Narayanan T., Kumar A. Reentrant phase transitions in multicomponent liquid mixtures //Physics Reports. – 1994. – T. 249. – №. 3. – C. 135-218.
321. Schupper N., Shnerb N. M. Inverse melting and inverse freezing: A spin model //Physical Review E. – 2005. – T. 72. – №. 4. – C. 046107.
322. Schupper N., Shnerb N. M. Spin model for inverse melting and inverse glass transition //Physical review letters. – 2004. – T. 93. – №. 3. – C. 037202.
323. Stillinger F. H., Debenedetti P. G. Phase transitions, Kauzmann curves, and inverse melting //Biophysical chemistry. – 2003. – T. 105. – №. 2-3. – C. 211-220.
324. Tombari E., Ferrari C., Salvetti G., Johari G.P. Endothermic freezing on heating and exothermic melting on cooling. //J. Chem. Phys. – 2005. – T. 123. – №. 1-4. – C. 051104.
325. Angelini R., Ruocco G. Viscosity measurements in a solution undergoing inverse melting //Philosophical Magazine. – 2007. – T. 87. – №. 3-5. – C. 553-558.
326. Feeney M. R., Debenedetti P. G., Stillinger F. H. A statistical mechanical model for inverse melting //The Journal of chemical physics. – 2003. – T. 119. – №. 8. – C. 4582-4591.
327. Angelini R., Ruocco G., De Panfilis S. Phase diagram of a solution undergoing inverse melting //Physical Review E. – 2008. – T. 78. – №. 2. – C. 020502.
328. Plazanet M., Bartolini P., Sangregorio C., Taschin A., Torreae R., Trommsdorff H.-P. "Inverse freezing in molecular binary mixtures of α -cyclodextrin and 4-methylpyridine." Physical Chemistry Chemical Physics 12.26 (2010): 7026-7031.

329. Okoshi K., Hagihara T., Fujiki M., Watanabe J. Anomalous thermotropic liquid crystalline phase behaviour in poly [n-decyl-(RS)-2-methylbutylsilane] s with narrow molecular weight distributions //Liquid Crystals. – 2010. – T. 37. – №. 9. – C. 1183-1190.
330. Papkov V.S., Il'ina M.N., Zhukov V.P., Tsvankin D.Ja., Tur D.R. Unusual phase behavior of some poly (dialkoxyphosphazenes) //Macromolecules. – 1992. – T. 25. – №. 7. – C. 2033-2040.
331. Ungar G. Columnar phase in main chain and comb-like polymers //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2003. – T. 396. – №. 1. – C. 155-168.
332. Wunderlich B., Grebowicz J. Thermotropic mesophases and mesophase transitions of linear, flexible macromolecules //Liquid crystal polymers II/III. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. – C. 1-59.
333. Papkov V.S., Svistunov V.S., Godovsky Yu.K., Zhdanov A.A. Kinetics of mesophase formation and crystallization in poly (diethylsiloxane) //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1987. – T. 25. – №. 9. – C. 1859-1884.
334. Ciora Jr R. J., Magill J. H. A study of the isothermal crystallization kinetics of polyphosphazene polymers. 2. Poly [bis (trifluoroethoxy) phosphazene] //Macromolecules. – 1990. – T. 23. – №. 8. – C. 2350-2359.
335. Ciora Jr R. J., Magill J. H. A study of the isothermal crystallization kinetics of polyphosphazene polymers. 3. Poly [bis (phenylphenoxy) phosphazene] //Macromolecules. – 1990. – T. 23. – №. 8. – C. 2359-2365.
336. Magonov S. N., Elings V., Papkov V. S. AFM study of thermotropic structural transitions in poly (diethylsiloxane) //Polymer. – 1997. – T. 38. – №. 2. – C. 297-307.
337. Wunderlich B. Macromolecular Physics V2. – Elsevier, 2012. – T. 2.
338. Tur D. R., Provotorova N. P., Vinogradova S. V., Bakhmutov V. I., Galakhov M. V., Zhukov V. P., Dubovik I. I., Tsvankin D. Ja., Papkov V. S. The influence of the length of alkoxy side groups on the phase state of

- polydialkoxyphosphazenes //Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1991. – Т. 192. – №. 9. – С. 1905-1919.
339. Bennema P., Meekes H., Boerrigter S. X. M., Cuppen H. M., Deij M. A., van Eupen J., Verwer P., Vlieg E. Crystal Growth and Morphology: New Developments in an Integrated Hartman– Perdok Connected Net Roughening Transition Theory, Supported by Computer Simulations //Crystal growth & design. – 2004. – Т. 4. – №. 5. – С. 905-913.
340. Bennema P., Vogels L. J. P., De Jong S. Morphology of β phase monoacid triacylglycerol crystals: theory and observations //Journal of crystal growth. – 1992. – Т. 123. – №. 1-2. – С. 141-162.
341. Boerrigter S. X. M., Hollander F. F. A., Van de Streek J., Bennema P., Meekes H. Explanation for the needle morphology of crystals applied to a β 'triacylglycerol //Crystal growth & design. – 2002. – Т. 2. – №. 1. – С. 51-54.
342. Hartman P., Perdok W. G. On the relations between structure and morphology of crystals. I //Acta Crystallographica. – 1955. – Т. 8. – №. 1. – С. 49-52.
343. Hartman P., Perdok W. G. On the relations between structure and morphology of crystals. II //Acta Crystallographica. – 1955. – Т. 8. – №. 9. – С. 521-524.
344. Hartman P., Perdok W. G. On the relations between structure and morphology of crystals. III //Acta Crystallographica. – 1955. – Т. 8. – №. 9. – С. 525-529.
345. Petraccone V., Allegra G., Corradini P. Calculation of minimum potential energy of folds and kinks in polyethylene crystals //Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1972. – Т. 38. – №. 1. – С. 419-427.
346. Bassett D. C., Keller A. On the habits of polyethylene crystals //Philosophical Magazine. – 1962. – Т. 7. – №. 81. – С. 1553-1584.
347. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Френкель С. Я. Надмолекулярная структура полимеров. – Изд-во "Химия," Ленинградское отд-ние, 1977.
348. Rånby B. G., Morehead F. F., Walter N. M. Morphology of n-alkanes, linear polyethylene, and isotactic polypropylene crystallized from solution //Journal of Polymer Science. – 1960. – Т. 44. – №. 144. – С. 349-367.

349. Lauritzen Jr J. I., Hoffman J. D. Formation of polymer crystals with folded chains from dilute solution //The Journal of Chemical Physics. – 1959. – T. 31. – №. 6. – C. 1680-1681.
350. Lauritzen Jr J. I., Hoffman J. D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution //Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry. – 1960. – T. 64. – №. 1. – C. 73.
351. Keith H. D. Habits of polyethylene crystals grown from paraffinic solvents and from the melt //Journal of Applied Physics. – 1964. – T. 35. – №. 11. – C. 3115-3126.
352. Khoury F. Organization of macromolecules in the condensed phase: General discussion //Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1979. – T. 68. – C. 404-405.
353. Sadler D. M. Roughness of growth faces of polymer crystals: Evidence from morphology and implications for growth mechanisms and types of folding //Polymer. – 1983. – T. 24. – №. 11. – C. 1401-1409.
354. Sadler D. M., Gilmer G. H. Preferred fold lengths in polymer crystals: predictions of minima in growth rates //Polymer communications (Guildford). – 1987. – T. 28. – №. 9. – C. 242-246.
355. Mansfield M. L. Solution of the growth equations of a sector of a polymer crystal including consideration of the changing size of the crystal //Polymer. – 1988. – T. 29. – №. 10. – C. 1755-1760.
356. Toda A. Rounded lateral habits of polyethylene single crystals //Polymer. – 1991. – T. 32. – №. 5. – C. 771-780.
357. Point J. J., Villers D. Nucleation-controlled growth and normal growth: a unified view //Journal of crystal growth. – 1991. – T. 114. – №. 1-2. – C. 228-238.
358. Frank F. C. Nucleation-controlled growth on a one-dimensional growth of finite length //Journal of Crystal Growth. – 1974. – T. 22. – №. 3. – C. 233-236.
359. Seto T. Crystal growth in polymers //Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. – 1964. – T. 7. – C. 67-68.

360. Organ S.J., Keller A., Hikosaka M., Ungar G. Growth and nucleation rate minima in long n-alkanes //Polym ber. – 1996. – T. 37. – №. 12. – C. 2517-2524.
361. Ungar G., Mandal P. K., Higgs P. G., de Silva D. S. M., Boda E., Chen C. M. Dilution wave and negative-order crystallization kinetics of chain molecules //Physical Review Letters. – 2000. – T. 85. – №. 20. – C. 4397.
362. Putra E. G. R., Ungar G. Step initiation and propagation rate minima in solution crystallization of five long alkanes //Macromolecules. – 2003. – T. 36. – №. 11. – C. 3812-3814.
363. Putra E. G. R., Ungar G. In situ solution crystallization study of n-C₂₄₆H₄₉₄: Self-poisoning and morphology of polymethylene crystals //Macromolecules. – 2003. – T. 36. – №. 14. – C. 5214-5225.
364. Ungar G., Putra E. G. R. Asymmetric curvature of {110} crystal growth faces in polyethylene oligomers //Macromolecules. – 2001. – T. 34. – №. 15. – C. 5180-5185.
365. Ungar G., Putra E. G. R., de Silva D. S. M., Shcherbina M. A., Waddon A. J. The effect of self-poisoning on crystal morphology and growth rates //Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization I. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. – C. 45-87.
366. Lovinger A. J. Annealing of poly (vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase //Macromolecules. – 1982. – T. 15. – №. 1. – C. 40-44.
367. Toda A., Arita T., Hikosaka M. Three-dimensional morphology of PVDF single crystals forming banded spherulites //Polymer. – 2001. – T. 42. – №. 5. – C. 2223-2233.
368. Kovacs A. J., Gonthier A. Crystallization and fusion of self-seeded polymers //Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. – 1972. – T. 250. – №. 5. – C. 530-552.
369. Kovacs A. J., Gonthier A., Straupe C. Isothermal growth, thickening, and melting of poly (ethylene oxide) single crystals in the bulk //Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. – New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1975. – T. 50. – №. 1. – C. 283-325.

370. Cheng S. Z. D., Chen J. Nonintegral and integral folding crystal growth in low-molecular mass poly (ethylene oxide) fractions. III. Linear crystal growth rates and crystal morphology //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1991. – Т. 29. – №. 3. – С. 311-327.
371. Bunn C. W. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The “shape” of the CH₂ group //Transactions of the Faraday Society. – 1939. – Т. 35. – С. 482-491.
372. Hasegawa R., Takahashi Y., Chatani Y., Tadokoro H. Crystal structures of three crystalline forms of poly (vinylidene fluoride) //Polymer Journal. – 1972. – Т. 3. – №. 5. – С. 600-610.
373. Bachmann M. A., Lando J. B. A reexamination of the crystal structure of phase II of poly (vinylidene fluoride) //Macromolecules. – 1981. – Т. 14. – №. 1. – С. 40-46.
374. Buckley C. P., Kovacs A. J. Melting behaviour of low molecular weight poly (ethylene-oxide) fractions //Polymere Aspekte. – Steinkopff, 1975. – С. 44-52.
375. Shcherbina M. A., Ungar G. Solution of the growth equation for asymmetric crystal faces //Polymer. – 2006. – Т. 47. – №. 15. – С. 5505-5512.
376. Shcherbina M. A., Ungar G. Asymmetric curvature of growth faces of polymer crystals //Macromolecules. – 2007. – Т. 40. – №. 3. – С. 402-405.
377. Shcherbina M. A., Ungar G. Analysis of crystal habits bounded by asymmetrically curved faces: Polyethylene oligomers and poly (vinylidene fluoride) //Polymer. – 2007. – Т. 48. – №. 7. – С. 2087-2097.
378. Hall I. H. (ed.). Structure of crystalline polymers. – Elsevier Science Ltd, 1984.
379. Lotz, B.; Kovacs, AJ; Bassett, GA; Keller, A //Kolloid-ZZ Polym. – 1966. – Т. 209. – С. 115.
380. Takahashi Y., Tadokoro H. Structural studies of polyethers, $(-(\text{CH}_2)_m\text{O}-)_n$. X. Crystal structure of poly (ethylene oxide) //Macromolecules. – 1973. – Т. 6. – №. 5. – С. 672-675.
381. Щербина М. А., Чвалун С. Н., Унгар Г. Влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов, экспериментальный и

- теоретический подходы //Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – №. 4. – С. 733-747.
382. Roncali J., Leriche P., Cravino A. From one-to three-dimensional organic semiconductors: in search of the organic silicon? //Advanced materials. – 2007. – Т. 19. – №. 16. – С. 2045-2060.
383. Perepichka I.F., Perepichka D.F., Meng H., Wudl F. Light-emitting polythiophenes //Advanced Materials. – 2005. – Т. 17. – №. 19. – С. 2281-2305.
384. Scherf U., List E. J. W. Semiconducting polyfluorenes—towards reliable structure–property relationships //Advanced Materials. – 2002. – Т. 14. – №. 7. – С. 477-487.
385. Roncali J. Molecular engineering of the band gap of π -conjugated systems: Facing technological applications //Macromolecular Rapid Communications. – 2007. – Т. 28. – №. 17. – С. 1761-1775.
386. Horowitz G., Hajlaoui R., Bouchriha H., Bourguiga R., Hajlaoui M. The concept of “threshold voltage” in organic field-effect transistors //Advanced Materials. – 1998. – Т. 10. – №. 12. – С. 923-927.
387. Donat P.B., Panozzo S., Vial J.-C., Beigne C., Rieutord F. Increased field effect mobility from linear to branched thiophene-based polymers //Synthetic metals. – 2004. – Т. 146. – №. 3. – С. 225-231.
388. McCulloch I., Bailey C., Giles M., Heeney M., Love I., Shkunov M., Sparrowe D., Tierney S. Influence of molecular design on the field-effect transistor characteristics of terthiophene polymers //Chemistry of materials. – 2005. – Т. 17. – №. 6. – С. 1381-1385.
389. Murphy A.R., Liu J., Luscombe C., Kavulak D., Frechet J.M.J., Kline R.J., McGehee M.D. Synthesis, characterization, and field-effect transistor performance of carboxylate-functionalized polythiophenes with increased air stability //Chemistry of materials. – 2005. – Т. 17. – №. 20. – С. 4892-4899.
390. Yamamoto T., Kokudo H., Kobashi M., Sakai Y. Alignment and field-effect transistor behavior of an alternative π -conjugated copolymer of thiophene and 4-alkylthiazole //Chemistry of materials. – 2004. – Т. 16. – №. 23. – С. 4616-4618.

391. Matsui J., Yoshida S., Mikayama T., Aoki A., Miyashita T. Fabrication of polymer Langmuir–Blodgett films containing regioregular poly (3-hexylthiophene) for application to field-effect transistor //Langmuir. – 2005. – T. 21. – №. 12. – C. 5343-5348.
392. Sandberg H.G.O., Frey G.L., Shkunov M.N., Sirringhaus H., Friend R.H. Ultrathin regioregular poly (3-hexyl thiophene) field-effect transistors //Langmuir. – 2002. – T. 18. – №. 26. – C. 10176-10182.
393. Mishra A., Ma C. Q., Bauerle P. Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications //Chemical reviews. – 2009. – T. 109. – №. 3. – C. 1141-1276.
394. Kirchmeyer S., Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) //Journal of Materials Chemistry. – 2005. – T. 15. – №. 21. – C. 2077-2088.
395. Perepichka I. F., Perepichka D. F. (ed.). Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics, 2 Volume Set. – John Wiley & Sons, 2009.
396. Dimitrakopoulos C. D., Brown A. R., Pomp A. Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications //Journal of Applied Physics. – 1996. – T. 80. – №. 4. – C. 2501-2508.
397. Tanase C., Meijer E.J., Blom P.W.M., de Leeuw D.M. Local charge carrier mobility in disordered organic field-effect transistors //Organic electronics. – 2003. – T. 4. – №. 1. – C. 33-37.
398. Dinelli F., Murgia M., Levy P., Cavallini M., Biscarini F. Spatially correlated charge transport in organic thin film transistors //Physical Review Letters. – 2004. – T. 92. – №. 11. – C. 116802.
399. Anokhin D.V., Defaux M., Mourran A., Moeller M., Luponosov Yu.N., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Meyer-Friedrichsen T., Elschner A., Kirchmeyer S., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A. Effect of molecular structure of α , α' -dialkylquaterthiophenes and their organosilicon multipods on ordering, phase behavior, and charge carrier mobility

- //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – T. 116. – №. 43. – C. 22727-22736.
400. Samuelsen E. J., Mårdalen J. The Structure of Polythiophenes //Handbook of organic conductive molecules and polymers. – 1997. – T. 3. – C. 87-120.
401. Siegrist T., Kloc C., Laudise R.A., Katz H.E., Haddon R.C. Crystal Growth, Structure, and Electronic Band Structure of α -4T Polymorphs //Advanced Materials. – 1998. – T. 10. – №. 5. – C. 379-382.
402. Ponomarenko S., Kirchmeyer S. Synthesis and thermal behaviour of α , α' -didecyloligothiophenes //Journal of Materials Chemistry. – 2003. – T. 13. – №. 2. – C. 197-202.
403. Defaux M., Vidal L., Moeller M., Gearba R., Dimasi E., Ivanov D.A. Thin films of a Main-Chain columnar liquid crystal: Studies of structure, phase transitions, and alignment //Macromolecules. – 2009. – T. 42. – №. 10. – C. 3500-3509.
404. Gearba R.I., Anokhin D.V., Bondar A.I., Godovsky Yu.K., Papkov V.S., Makarova N.N., Magonov S.N., Bras W., Koch M.H.J., Masin F., Goderis B., Ivanov D.A. Mesomorphism, polymorphism, and semicrystalline morphology of poly (di-n-propylsiloxane) //Macromolecules. – 2006. – T. 39. – №. 3. – C. 988-999.
405. Katz H.E., Siegrist T., Lefenfeld M., Gopalan P., Mushrush M., Ocko B., Gang O., Jisrawl N. Mesophase transitions, surface functionalization, and growth mechanism of semiconducting 6PTTP6 films from solution //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – T. 108. – №. 25. – C. 8567-8571.
406. Leclere P., Surin M., Viville P., Lazzaroni R., Kilbinger A.F.M., Henze O., Feast W.J., Cavallini M., Biscarini F., Schenning A.P.H.J., Meijer E.W. About oligothiophene self-assembly: from aggregation in solution to solid-state nanostructures //Chemistry of materials. – 2004. – T. 16. – №. 23. – C. 4452-4466.
407. Agina E.V., Usov I.A., Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Wang J., Mourran A., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Grigoryan S., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. Formation of self-assembled organosilicon-functionalized

- quinquethiophene monolayers by fast processing techniques //Langmuir. – 2012. – T. 28. – №. 46. – C. 16186-16195.
408. Ponomarenko S. A., Borshchev O. V., Meyer-Friedrichsen T., Pleshkova A. P., Setayesh S., Smits E. C. P., Mathijssen S. G. J., de Leeuw D. M., Kirchmeyer S., Muzafarof A. M. Synthesis of monochlorosilyl derivatives of dialkyloligothiophenes for self-assembling monolayer field-effect transistors //Organometallics. – 2010. – T. 29. – №. 19. – C. 4213-4226.
409. Fabbrizzi L., Poggi A. Sensors and switches from supramolecular chemistry //Chemical Society Reviews. – 1995. – T. 24. – №. 3. – C. 197-202.
410. Kolesnichenko I. V., Anslyn E. V. Practical applications of supramolecular chemistry //Chemical Society Reviews. – 2017. – T. 46. – №. 9. – C. 2385-2390.
411. Li J., Yim D., Jang W.-D., Yoon J. Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers //Chemical Society Reviews. – 2017. – T. 46. – №. 9. – C. 2437-2458.
412. Bell T. W., Hext N. M. Supramolecular optical chemosensors for organic analytes //Chemical Society Reviews. – 2004. – T. 33. – №. 9. – C. 589-598.
413. dos Santos C. M. G., Harte A. J., Quinn S. J., Gunnlaugsson T. Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies //Coordination Chemistry Reviews. – 2008. – T. 252. – №. 23-24. – C. 2512-2527.
414. Kumar A., Sun S. S., Lees A. J. Directed assembly metallocyclic supramolecular systems for molecular recognition and chemical sensing //Coordination Chemistry Reviews. – 2008. – T. 252. – №. 8-9. – C. 922-939.
415. Selektor S. L., Shokurov A. V. Conjugated compounds in supramolecular informational systems: A review //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2015. – T. 51. – №. 2. – C. 171-203.
416. Berdnikova D. V., Fedorova O. A., Tulyakova E. V., Li H., Kölsch S., Ihmels H. Interaction of Crown Ether-Annulated Styryl Dyes with Double-Stranded DNA //Photochemistry and photobiology. – 2015. – T. 91. – №. 3. – C. 723-731.

417. Fedorova O. A., Fedorov Y. V., Vedernikov A. I., Yescheulova O. V., Gromov S. P., Alfimov M. V., Kuz'mina L. G., Churakov A. V., Howard J. A. K., Zaitsev S. Y. et al. Supramolecular assemblies of photochromic benzodithia-18-crown-6 ethers in crystals, solutions, and monolayers // *New Journal of Chemistry*. – 2002. – T. 26. – №. 5. – C. 543-553.
418. Gromov S. P., Dmitrieva S. N., Vedernikov A. I., Kurchavov N. A., Kuz'mina L. G., Sazonov S. K., Strelenko Y. A., Alfimov M. V., Howard J. A. K., Ushakov E. N. Synthesis, structure, and characterization of chromo (fluoro) ionophores with cation-triggered emission based on N-methylaza-crown-ether styryl dyes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 78. – №. 19. – C. 9834-9847.
419. Prodi L., Montalti M., Zaccheroni N., Dolci L. Probes and sensors for cations // *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. – Springer, Boston, MA, 2005. – C. 1-57.
420. Gwon S.-Y., Rao B. A., Kim H.-S., Son Y.-A., Kim S.-H. Novel styrylbenzothiazolium dye-based sensor for mercury, cyanide and hydroxide ions // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2015. – T. 144. – C. 226-234.
421. Bashmakova N. V., Shaydyuk Y. O., Levchenko S. M., Masunov A. E., Przhonska O. V., Bricks J. L., Kachkovsky O. D., Slominsky Y. L., Piryatinski Y. P., Belfield K. D. Design and electronic structure of new styryl dye bases: steady-state and time-resolved spectroscopic studies // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – T. 118. – №. 25. – C. 4502-4509.
422. Li Y., Wei F., Lu Y., He S., Zhao L., Zeng X. Novel mercury sensor based on water soluble styrylindolium dye // *Dyes and Pigments*. – 2013. – T. 96. – №. 2. – C. 424-429.
423. Shiraishi Y., Miyamoto R., Hirai T. A hemicyanine-conjugated copolymer as a highly sensitive fluorescent thermometer // *Langmuir*. – 2008. – T. 24. – №. 8. – C. 4273-4279.
424. Tatay S., Gaviña P., Coronado E., Palomares E. Optical mercury sensing using a benzothiazolium hemicyanine dye // *Organic letters*. – 2006. – T. 8. – №. 17. – C. 3857-3860.

425. Sun W., Guo S., Hu C., Fan J., Peng X. Recent development of chemosensors based on cyanine platforms //Chemical reviews. – 2016. – T. 116. – №. 14. – C. 7768-7817.
426. Wijekoon W. M. K., Park C. K., Prasad P. N. Second-harmonic generation studies of Langmuir-Blodgett monolayers of indodicarbocyanine and hemicyanine dyes and stilbazium salts //Nonlinear Optical Properties of Organic Materials VII. – International Society for Optics and Photonics, 1994. – T. 2285. – C. 254-265.
427. Ledoux I., Josse D., Fremaux P., Piel J.-P., Post G., Zyss J., McLean T., Hann R. A., Gordon P.F., Allen S. Second harmonic generation in alternate non-linear Langmuir-Blodgett films //Thin Solid Films. – 1988. – T. 160. – №. 1-2. – C. 217-230.
428. Kajikawa K., Shirota K., Takezoe H., Fukuda A. Temperature dependence of molecular orientation and hyperpolarizability in hemicyanine LB films studied by second-harmonic generation //Japanese journal of applied physics. – 1990. – T. 29. – №. 5R. – C. 913.
429. Kajikawa K., Shirota K., Takezoe H., Fukuda A. Influence of compression processes on the formation of H-aggregates in hemicyanine monolayer on water surface //Japanese journal of applied physics. – 1991. – T. 30. – №. 2R. – C. 362.
430. Carpenter M. A., Willand C. S., Penner T. L., Williams D. J., Mukamel S. Aggregation in hemicyanine dye Langmuir-Blodgett films: ultraviolet-visible absorption and second harmonic generation studies //The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – T. 96. – №. 7. – C. 2801-2804.
431. Hall R.A., Thistlethwaite P. J., Grieser F., Kimizuka N., Kunitake T. The formation and structure of aggregates in hemicyanine monolayers //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1995. – T. 103. – №. 3. – C. 167-172.
432. Ma S., Lu X., Han K., Liu L., Wang W., Zhang Z., Zhang Z., Zhong J. Effects of subphase additions on optical non-linearity of hemicyanine derivative

- Langmuir—Blodgett monolayers //Thin Solid Films. – 1995. – T. 256. – №. 1-2. – C. 215-219.
433. Lang A.-D., Zhai J., Huang C.-H., Gan L.-B., Zhao Y.-L., Zhou D.-J., Chen Z.-D. Relationship between structures and photocurrent generation properties in a series of hemicyanine congeners //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – T. 102. – №. 8. – C. 1424-1429.
434. Niidome Y., Ayukawa H., Yamada S. Effects of aliphatic tails on monolayer structures of hemicyanine dyes at the air/water interface as studied by in situ SHG measurements and surface pressure-area isotherms //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2000. – T. 132. – №. 1-2. – C. 75-80.
435. Wang Z., Huang Y., Huang C., Zheng J., Cheng H., Tian S. Photosensitization of ITO and nanocrystalline TiO₂ electrode with a hemicyanine derivative //Synthetic metals. – 2000. – T. 114. – №. 2. – C. 201-207.
436. Wang W., Lu X., Xu J., Jiang Y., Liu X., Wang G. Influence of temperature on hemicyanine Langmuir–Blodgett multilayer films //Physica B: Condensed Matter. – 2000. – T. 293. – №. 1-2. – C. 6-10.
437. Chandra M. S., Ogata Y., Kawamata J., Radhakrishnan T. P. Polyelectrolyte-assisted deaggregation and second harmonic generation enhancement in hemicyanine Langmuir-Blodgett film //Langmuir. – 2003. – T. 19. – №. 24. – C. 10124-10127.
438. Rajesh K., Chandra M. S., Hirakawa S., Kawamata J., Radhakrishnan T. P. Polyelectrolyte templating strategy for the fabrication of multilayer hemicyanine Langmuir– Blodgett films showing enhanced and stable Second Harmonic Generation //Langmuir. – 2007. – T. 23. – №. 16. – C. 8560-8568.
439. Spano F. C., Mukamel S. Cooperative nonlinear optical response of molecular aggregates: crossover to bulk behavior //Physical review letters. – 1991. – T. 66. – №. 9. – C. 1197.
440. Tkachev V. A., Tolmachev A. V., Chernigov L. V., Lakin E. E. Langmuir-Blodgett-Films of J-aggregated Cyanine Dyes //Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal. – 1993. – T. 38. – №. 8. – C. 1220-1226.

441. Schildkraut J. S., Penner T. L., Willand C. S., Ulman A. Absorption and second-harmonic generation of monomer and aggregate hemicyanine dye in Langmuir–Blodgett films //Optics letters. – 1988. – T. 13. – №. 2. – C. 134-136.
442. Anceau C., Brasselet S., Zyss J. Local orientational distribution of molecular monolayers probed by nonlinear microscopy //Chemical physics letters. – 2005. – T. 411. – №. 1-3. – C. 98-102.
443. Han K., Wang Q., Tang G., Li H., Sheng X., Huang Z. Effect of subphase divalent ions on optical second harmonic properties of hemicyanine Langmuir–Blodgett films interleaved with compatible spacer //Thin solid films. – 2005. – T. 476. – №. 1. – C. 152-156.
444. Mishra A., Behera R. K., Behera P. K., Mishra B. K., Behera G. B. Cyanines during the 1990s: a review //Chemical reviews. – 2000. – T. 100. – №. 6. – C. 1973-2012.
445. Abraham E., Selector S., Grauby-Heywang C., Jonusauskas G. Characterization of hemicyanine Langmuir–Blodgett films by picosecond time-resolved fluorescence //Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2008. – T. 93. – №. 1. – C. 44-52.
446. Grauby-Heywang C., Selector S. L., Abraham E., Jonusauskas G. Complex behavior of hemicyanine in Langmuir-Blodgett films revealed by surface pressure measurements and fluorescence microscopy //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – T. 47. – №. 1. – C. 31-38.
447. Huang Y., Cheng T., Li F., Huang C.-H., Hou T., Yu A., Zhao X., Xu X. Photophysical studies on the mono- and dichromophoric hemicyanine dyes I. Photoelectric conversion from the dye modified ITO electrodes //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – T. 106. – №. 39. – C. 10020-10030.
448. Selektor S.L., Raitman O.A., Silant'eva D.A., Ivanova N.V., Jonusauskas G.; Lukovskaya E.V., Batat P., Arslanov V.V. Control of photochemical properties of monolayers and Langmuir-Blodgett films of amphiphilic chromoionophores //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – T. 47. – №. 4. – C. 484-493.

449. Selektor S. L., Shcherbina M. A., Bakirov A. V., Batat P., Grauby-Heywang C., Grigorian S., Arslanov V. V., Chvalun S. N. Cation-Controlled Excimer Packing in Langmuir–Blodgett Films of Hemicyanine Amphiphilic Chromoionophores //Langmuir. – 2016. – T. 32. – №. 2. – C. 637-643.
450. Batat P., Grauby-Heywang C., Selektor S., Silantyeva D., Arslanov V., McClenaghan N., Jonusauskas G. Artificial iono- and photosensitive membranes based on an amphiphilic aza-crown-substituted hemicyanine //ChemPhysChem. – 2014. – T. 15. – C. 2823–2833.
451. Ikeda T., Kurihara S., Tazuke S. Excimer formation kinetics in liquid-crystalline alkylcyanobiphenyls //Journal of physical chemistry. – 1990. – T. 94. – №. 17. – C. 6550-6555.
452. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Dmitrieva S.N., Howard J.A.K., Gromov S.P. X-ray diffraction study of benzothiacrown compounds and their complexes with heavy metal cations //Russian Chemical Bulletin. – 2007. – T. 56. – №. 5. – C. 1003-1012.
453. Tsuchiya T., Shimizu T., Hirabayashi K., Kamigata N. Formation and structures of mercury complexes of 18-membered unsaturated and saturated thiacycrown ethers //The Journal of organic chemistry. – 2003. – T. 68. – №. 9. – C. 3480-3485.
454. Bach R. D., Vardhan H. B. A mercury-199 NMR study of the complexation of methylmercury with thia-crown ethers. The absence of a macrocyclic ligand effect //The Journal of Organic Chemistry. – 1986. – T. 51. – №. 9. – C. 1609-1610.
455. Lai M. T., Shih J. S. Mercury (II) and silver (I) ion-selective electrodes based on dithia crown ethers //Analyst. – 1986. – T. 111. – №. 8. – C. 891-895.
456. Siswanta D., Nagatsuka K., Yamada H., Kumakura K., Hisamoto H., Shichi Y., Toshima K., Suzuki K. Structural ion selectivity of thia crown ether compounds with a bulky block subunit and their application as an ion-sensing component for an ion-selective electrode //Analytical chemistry. – 1996. – T. 68. – №. 23. – C. 4166-4172.

Основные результаты по теме диссертации изложены**в следующих статьях:**

1. Shcherbina M.A., Borshchev O.V., Pleshkova A.P., Ponomarenko S.A., Chvalun S.N. When dendrimers are not better—rational design of nanolayers for high-performance organic electronic devices //Nanoscale. – 2019. – V. 11. – №. 10. – P. 4463-4470.
2. Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova E.Yu., Fedorenko R.S., Luponosov Yu.N., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Sosorev A.Yu., Grigorian S., Grodd L., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Yu. Large-Size Single-Crystal Oligothiophene-Based Monolayers for Field-Effect Transistors //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – V. 11. – №. 6. – P. 6315-6324.
3. Bakirov A.V., Tatarinova E.A., Milenin S.A., Shcherbina M.A., Muzafarov A.M., Chvalun S.N. Close-packed polybutylcarbosilane dendrimers of higher generations //Soft matter. – 2018. – V. 14. – №. 48. – P. 9755-9759.
4. Ступников А. А., Щербина М. А., Чвалун С. Н. Влияние формы мезогенной группы на структуру супрамолекулярных агрегатов, сформированных жесткими секторообразными и конусообразными дендронами //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 9. – С. 1547-1557.
5. Малахова Ю.Н., Ступников А.А., Бакиров А.В., Щербина М.А., Бегинн У., Чвалун С.Н. Ленгмюровские монослои на основе жестких секторообразных дендронов бензолсульфоновой кислоты //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 9. – С. 1589-1594.
6. Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Agina E.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistors //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – V.6. – №. 36. – P. 9649-9659.
7. Shokurov A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Alexandrova A.V., Raitman O.A., Arslanov V.V., Selektor S.L. Rational design of hemicyanine Langmuir monolayers by cation-induced preorganization of their structure for

sensory response enhancement //Langmuir. – 2018. – V. 34. – №. 26. – P. 7690-7697.

8. Щербина М. А., Чвалун С. Н. Самосборка супрамолекулярных агрегатов на основе секторообразных, конусообразных дендронов и бола-амфифилов //Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 6. – С. 987-995.

9. Щербина М. А., Чвалун С. Н. Движущие силы самосборки супрамолекулярных систем. Частично упорядоченные мезофазы //Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 6. – С. 976-986.

10. Бакиров А.В., Солодухин А.Н., Лупоносков Ю.Н., Свидченко Е.А., Обрезкова М.А., Перегудова С.М., Щербина М.А., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Влияние симметрии звездообразных олиготиофенов с карбазольным ядром на их структурные и оптические свойства //Российские нанотехнологии. – 2017. – Т. 12. – №. 7-8. – С. 57-65.

11. Luponosov Yu.N., Solodukhin A.N., Mannanov A.L., Trukhanov V.A., Peregudova S.M., Pisarev S.A., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A. Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D- π -A oligomer with electron-withdrawing phenyldicyanovinyl groups for organic photovoltaics //Organic Electronics. – 2017. – V. 51. – P. 180-189.

12. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Beginn U., Yan L., Zhu X., Möller M., Chvalun S.N. Heuristics for precise supramolecular control of soft matter structure and properties—2, 3, 4-tris (dodecyloxy) benzenesulfonates with alkaline and organic cations //Chemical Communications. – 2017. – V. 53. – №. 72. – P. 10070-10073.

13. Agina E.V., Mannanov A.A., Sizov A.S., Vechter O., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Konstantinov V.G., Bruevich V.V., Kozlov O.V., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A. Luminescent organic semiconducting Langmuir monolayers //ACS applied materials & interfaces. – 2017. – V. 9. – №. 21. – P. 18078-18086.

14. Luponosov Yu.N., Min J., Solodukhin A.N., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Shcherbina M.A., Peregudova S.M., Cherkaev G.V., Chvalun S.N., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. Star-shaped D- π -A oligothiophenes with a tris (2-

methoxyphenyl) amine core and alkyldicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties //Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4. – №.29. – P. 7061-7076.

15. Selektor S.L., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Batat P., Grauby-Heywang C., Grigorian S., Arslanov V.V., Chvalun S.N. Cation-Controlled Excimer Packing in Langmuir–Blodgett Films of Hemicyanine Amphiphilic Chromoionophores //Langmuir. – 2016. – V. 32. – №. 2. – P. 637-643.

16. Agina E.V., Sizov A.S., Anisimov D.S., Trul A.A., Borshchev O.V., Parashchuk D.Yu., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Thiophene-based monolayer OFETs prepared by Langmuir techniques //Organic Field-Effect Transistors XIV; and Organic Sensors and Bioelectronics VIII. – International Society for Optics and Photonics, 2015. – V. 9568. – P. 95680Z.

17. Min J., Luponosov Yu.N., Gasparini N., Richter M., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grodd L., Grigorian S., Ameri T., Ponomarenko S.A., Brabec C.J. Effects of Alkyl Terminal Chains on Morphology, Charge Generation, Transport, and Recombination Mechanisms in Solution-Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells //Advanced Energy Materials. – 2015. – V. 5. – №. 17. – P. 1500386.

18. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yan L., Beginn U., Zhu X., Möller M., Chvalun S.N. Self-assembling of tapered benzenesulfonate based dendrons with bulky aromatic focal groups // Mendeleev Communication. – 2015. – V. 25. – P. 142–144.

19. Mikayelyan E., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Grigorian S. Real time studies of thiophene-based conjugated oligomer solidification //RSC advances. – 2015. – V. 5. – №. 2. – P. 1319-1322.

20. Sizov A., Anisimov D., Agina E., Borshchev O., Bakirov A., Shcherbina M., Grigorian S., Bruevich V., Chvalun S., Paraschuk D., Ponomarenko S. Easily processable highly ordered Langmuir-Blodgett films of quaterthiophene disiloxane dimer for monolayer organic field-effect transistors //Langmuir. – 2014. – V. 30. – №. 50. – P. 15327-15334.

- 21.** Ponomarenko S.A., Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Surin N.M., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ameri T., Brabec C. Design of donor–acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics //Faraday discussions. – 2014. – V. 174. – P. 313-339.
- 22.** Щербина М.А., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А., Ковальчук М.В. Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев: рентгеновская рефлектометрия, рассеяние в скользящих углах отражения и метод стоячих рентгеновских волн // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 12. – С. 1091–1119.
- 23.** Min J., Luponosov Yu.N., Baran D., Chvalun S.N., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Peregudova S.M., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. Effects of oligothiophene π -bridge length on physical and photovoltaic properties of star-shaped molecules for bulk heterojunction solar cells //Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – №. 38. – P. 16135-16147.
- 24.** Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Beginn U., Yan L., Möller M., Chvalun S.N. The effect of the shape of the mesogenic group on the structure and phase behavior of 2, 3, 4-tris (dodecyloxy) benzenesulfonates with alkaline cations //Soft matter. – 2014. – V. 10. – №. 11. – P. 1746-1757.
- 25.** Tal'drik A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Malakhova Y.N., Chvalun S.N., Makarova N.N. Polymesomorphism in a smectic SmC* phase in a comb-shaped liquid crystalline stereoregular cyclolinear methylsiloxane copolymer with the 4,4'-bisphenylene fragment at terminal lactic acid derivative in mesogenic group //Mendeleev Commun. – 2014. – V. 24. – P. 58-60.
- 26.** Min J., Luponosov Yu.N., Gerl A., Polinskaya M.S., Peregudova S.V., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grigorian S., Kaush-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. Alkyl Chain Engineering of Solution-Processable Star-Shaped Molecules for High-Performance Organic Solar Cells //Advanced Energy Materials. – 2014. – V. 4. – №. 5. – P. 1301234.

- 27.** Drozdov F.V., Myshkovskaya E.N., Susarova D.K., Troshin P.A., Fominykh O.D., Balakina M.Yu., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Choi J., Tondelier D., Buzin M.I., Chvalun S.N., Yassar A., Ponomarenko S.A. Novel Cyclopentadithiophene-Based D–A Copolymers for Organic Photovoltaic Cell Applications //Macromolecular chemistry and physics. – 2013. – V. 214. – №. 19. – P. 2144-2156.
- 28.** Agina E.V., Usov I.A., Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Wang J., Mourran A., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Grigoryan S., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. Formation of self-assembled organosilicon-functionalized quinquethiophene monolayers by fast processing techniques //Langmuir. – 2012. – V. 28. – №. 46. – P. 16186-16195.
- 29.** Anokhin D.V., Defaux M., Mourran A., Moeller M., Luponosov Yu.N., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Meyer-Friedrichsen T., Elschner A., Kirchmeyer S., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A. Effect of molecular structure of α,α' -dialkylquaterthiophenes and their organosilicon multipods on ordering, phase behavior, and charge carrier mobility //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V.116. – №. 43. – P. 22727-22736.
- 30.** Щербина М. А., Чвалун С. Н., Унгар Г. Моделирование формы монокристаллов полиэтиленоксида и определение кинетических параметров кристаллизации. Теоретический и экспериментальный подходы //Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – №. 6. – С. 975-983.
- 31.** Щербина М.А., Бакиров А.В., Якунин А.Н., Перчек В., Бегинн У., Меллер М., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы различной симметрии на основе макромолекулярных секторообразных дендронов //Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – №. 2. – С. 195-214.
- 32.** Новожилов О.В., Василенко Н.Г., Бuzин М.И., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. Структурообразование звездообразных многолучевых полидиметилсилоксанов //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – №.5. – С. 994-996.

- 33.** Бакиров А.В., Якунин А.Н., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Zhu X., Beginn U., Möller M. Самоорганизующиеся системы на основе бензолсульфоновой кислоты с неопределенными алифатическими заместителями, формирующие ионные каналы //Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – №. 9-10. – С. 67-72.
- 34.** Shcherbina M.A., Zeng X.-B., Tadjiev T., Ungar G., Eichhorn S.H., Phillips K.E.S., Katz T.J. Hollow Six-Stranded Helical Columns of a Helicene //Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – V. 48. – №. 42. – P. 7837-7840.
- 35.** Beginn U., Yan L., Chvalun S.N., Scherbina M.A., Bakirov A., Möller M. Thermotropic columnar mesophases of wedge-shaped benzenesulfonic acid mesogens //Liquid Crystals. – 2008. – V. 35. – №. 9. – P. 1073-1093.
- 36.** Щербина М.А., Чвалун С.Н., Персес В. Сравнительный анализ самосборки полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями различной молекулярной массы в твердом состоянии и в растворах //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – №. 2. – С. 276-285.
- 37.** Shcherbina M. A., Ungar G. Analysis of crystal habits bounded by asymmetrically curved faces: Polyethylene oligomers and poly (vinylidene fluoride) //Polymer. – 2007. – V.48. – №. 7. – P. 2087-2097.
- 38.** Shcherbina M. A., Ungar G. Asymmetric curvature of growth faces of polymer crystals //Macromolecules. – 2007. – V. 40. – №. 3. – P. 402-405.
- 39.** Щербина М. А., Чвалун С. Н., Унгар Г. Влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов, экспериментальный и теоретический подходы //Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – №. 4. – С. 733-747.
- 40.** Чвалун С.Н., Щербина М.А., Якунин А.Н., Blackwell J., Персес В. Строение гироидной мезофазы, образованной монодендронами с фторированными алкильными окончаниями //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49. – №. 2. – С. 266-278.
- 41.** Shcherbina M. A., Ungar G. Solution of the growth equation for asymmetric crystal faces //Polymer. – 2006. – V. 47. – №. 15. – P. 5505-5512.

- 42.** Zhu X., Scherbina M.A., Bakirov A.V., Gorzolnik B., Chvalun S.N., Beginn U., Möller M. Methacrylated self-organizing 2, 3, 4-tris (alkoxy) benzenesulfonate: A new concept toward ion-selective membranes // *Chemistry of materials*. – 2006. – V. 18. – №. 19. – P. 4667-4673.
- 43.** Ungar G., Putra E.G.R., de Silva D.S.M., Shcherbina M.A., Waddon A.J. The effect of self-poisoning on crystal morphology and growth rates // *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization I*. – 2005. – P. 45-87.
- 44.** Макарова Н.Н., Петрова И.М., Волкова Л.М., Казначеев А.В., Петровский П.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Годовский Ю.К. Синтез новых стереорегулярных 2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксанов с мезогенными группами и влияние пространственной изомерии на тип упаковки их смесей // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2004. – Т. 53. – №. 9. – С. 1902-1911.
- 45.** Макарова Н.Н., Казначеев А.В., Петрова И.М., Волкова Л.М., Щербина М.А. ЖК стереорегулярные циклосилоксаны с цис-анти-цис положением цианбифенильных групп // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2003. – №. 3. – С. 88-95.
- 46.** Петрова И.М., Волкова Л.М., Казначеев А.В., Макарова Н.Н., Щербина М.А., Бессонова Н.П., Чвалун С.Н., Годовский Ю.К. Синтез и тип упаковки стереоизомеров циклотетра-силоксанов с мезогенными цианбифенильными группами в ЖК состоянии // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2003. – №. 3. – С. 96-101.
- 47.** Popova G.V., Kireev V.V., Spitsyn A.N., Hirota I., Shcherbina M.A., Chvalun S.N. Inorganic-Organic Hybrids Based on Cyclotetraphosphazenes // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2003. – V. 390. – №. 1. – P. 91-96.

Доклады на всероссийских и международных конференциях

1. Щербина М.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н. Программный комплекс Materials Studio – молекулярное моделирование при решении структурных задач для частично упорядоченных систем // VII Всероссийская (с международным участием) конференция «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты». 07-12 октября 2018 г. Москва. Приглашенный доклад. С. 56.
2. Ступников А.А., Малахова Ю.Н., Бакиров А.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н. Влияние формы мезогенной группы на структуру супрамолекулярных агрегатов, сформированных жесткими секторообразными и конусообразными дендронами // VII Всероссийская (с международным участием) конференция «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты». 07-12 октября 2018 г. Москва. Стендовый доклад. С. 133.
3. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Beginn U., Chvalun S.N. Self-Assembling of Tapered Dendrons on the Basis of 2,3,4- and 3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzenesulfonic Acid // Modern Trends in Dendrimer Chemistry and Applications. October 1–4. 2017. Moscow. Oral presentation. P. 36.
4. Buzin A.I., Malakhova Yu.N., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. Langmuir Films of Carbosilane Dendrimers with Butyl End Groups // Modern Trends in Dendrimer Chemistry and Applications. October 1–4. 2017. Moscow. Poster presentation. P. 59.
5. Агина Е.В., Сизов А.С., Труль А.А., Чекусова В.П., Борщев О.В., Полинская М.С., Бакиров А.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А. Ленгмюровские монослойные органические полевые транзисторы на основе производных олиготиофенов // VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры-2017. 13–17 июня 2017 г. Москва. Россия. Устный доклад.
6. Щербина М.А., Бакиров А.В., Ступников А.А., Бегинн У., Чвалун С.Н. Управляемая самоорганизация секторообразных дендронов в двух- и

трехмерных наноматериалах для современной биоинженерии // VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры-2017. 13–17 июня 2017 г. Москва. Россия. Устный доклад.

7. Ступников А.А., Малахова Ю.Н., Бакиров А.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся ион-селективные пленки на основе солей бензолсульфоновой кислоты // VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры-2017. 13–17 июня 2017 г. Москва. Россия. Стендовый доклад.

8. Щербина М.А., Мещанкина М.Ю., Бакиров А.В., Бегинн У., Чвалун С.Н. Термотропные электроактивные самоорганизующиеся бикомпонентные системы на основе жестких секторообразных дендронов и виологенов различной архитектуры // VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры-2017. 13–17 июня 2017 г. Москва. Россия. Стендовый доклад.

9. Щербина М.А. Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев: рентгеновская рефлектометрия, рассеяние в скользящих углах отражения // I Российский кристаллографический конгресс. 21–26 ноября 2016 г. г. Москва. Устный доклад. С. 147.

10. Щербина М.А., Папков В.С., Чвалун С.Н. Плавление при охлаждении в поли(бис-алкокси)фосфазенах // Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI века». 20-24 ноября 2016 г. г. Москва. Стендовый доклад.

11. Ступников А.А., Малахова Ю.Н., Бакиров А.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы на основе солей бензолсульфоновой кислоты с органическим противоионом // VI Бакеевская Всероссийская с международным участием конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты». 09–14 октября 2016 г. г. Химки. Устный доклад. С. 65.

12. Щербина М.А., Бакиров А.В., Мещанкина М.Ю., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся бикомпонентные системы на основе жестких секторообразных дендронов и виологена различной архитектуры // VI

Бакеевская Всероссийская с международным участием конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». 09–14 октября 2016 г. г. Химки. Устный доклад. С. 67.

13. Бакиров А.В., Щербина М.А., Лупоносков Ю.Н., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Структура звездообразных олиготиофенов с оксиметиленовыми группами в твердом состоянии и в тонких пленках // VI Бакеевская Всероссийская с международным участием конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». 09–14 октября 2016 г. г. Химки. Устный доклад. С. 68.

14. Щербина М.А. Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев: рентгеновская рефлектометрия, рассеяние в скользящих углах отражения // XXIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». 04–08 июля 2016 г. Яльчик. Приглашенный доклад. С. 157.

15. Щербина М.А. Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев: рентгеновская рефлектометрия, рассеяние в скользящих углах отражения и метод стоячих рентгеновских волн // IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». 21-25 сентября 2015 г. г. Туапсе. Приглашенный доклад. С. 11.

16. Щербина М.А., Селектор С.Л., Бакиров А.В., Арсланов В.В., Чвалун С.Н. Влияние состава водной среды на структуру пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе амфифильных гемицианиновых хромоионофоров // IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». 21-25 сентября 2015 г. г. Туапсе. Приглашенный доклад. С. 28.

17. Мещанкина М.Ю., Шемарова А.В., Харламов А.А., Щербина М.А. Самоорганизующиеся органические и гибридные пленки с управляемой структурой // IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». 21-25 сентября 2015 г. г. Туапсе. Приглашенный доклад. С. 64.

18. Щербина М.А., Бакиров А.В., Агина Е.В., Борщев О.В., Лупоносков Ю.Н., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Высокоупорядоченные пленки Лэнгмюра-Блоджетт на основе α, α' -диалкилкватротиофена и его силоксановых димеров: новые перспективные материалы для органической электроники // XXVI Всероссийская конференция «Современная химическая физика». 20 сентября – 1 октября 2014 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Устный доклад. С. 139.

19. Мещанкина М.Ю., Бакиров А.В., Щербина М.А., Перчек В., Чвалун С.Н. Сравнительный анализ самоорганизующихся систем на основе полиметакрилатов и хиральных дипептидов с объемными заместителями в твердом состоянии и в растворе // XXVI Всероссийская конференция «Современная химическая физика». 20 сентября – 1 октября 2014 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Стендовый доклад. С. 276.

20. Харламов А.А., Щербина М.А., Бакиров А.В., Борщев О.В., Лупоносков Ю.Н., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Сравнительный анализ структуры и фазового поведения карбосилановых дендримеров с фрагментами α, α' -диалкилкватротиофена // XXVI Всероссийская конференция «Современная химическая физика». 20 сентября – 1 октября 2014 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Стендовый доклад. С. 360.

21. Мещанкина М.Ю., Бакиров А.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Бегинн У., Асафтеи С. Структура и фазовое поведение смесей самоорганизующихся секторообразных дендронов и виологена // XXVI Всероссийская конференция «Современная химическая физика». 20 сентября – 1 октября 2014 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Стендовый доклад. С. 379.

22. Shcherbina M.A., Meshchankina M.Yu., Bakirov A.V., Percec V., Chvalun S.N. Comparative analysis of supramolecular aggregates formed by tapered dendrons of different nature and chirality in bulk and in solutions // III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель-2014». 08 – 12 сентября 2014 г. Суздаль. Устный доклад.

- 23.** Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Ponomarenko S.A., Luponosov Yu.N., Min J., Chvalun S.N., Brabec C.J. Effect of molecular architecture of star-shaped molecules for organic solar cells on their macromolecular structure and properties // 25th International Liquid Crystal Conference. June 29th – July 4th. Dublin. Ireland. Oral presentation. FC-02.003.
- 24.** Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Beginn U. Self-Assembling of wedge-shaped supramolecular systems of various nature and functionality: Structure, properties, application // 25th International Liquid Crystal Conference. June 29th – July 4th. Dublin. Ireland. Poster presentation. P2.009.
- 25.** Meshchankina M.Yu., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Asaftei S., Beginn U. Structure and phase behaviour of the mixtures of self-assembling tapered compounds with viologen // 25th International Liquid Crystal Conference. June 29th – July 4th. Dublin. Ireland. Poster presentation. P2.026.
- 26.** Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Agina E.V., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Chvalun S.N. Structure studies of self-assembled monolayers formed by oligothiophene based derivatives // 25th International Liquid Crystal Conference. June 29th – July 4th. Dublin. Ireland. Poster presentation. P3.011.
- 27.** Щербина М.А. Влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов. Экспериментальный и теоретический подходы // VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». 24-27 июня 2014 г. Иваново. Устный доклад. С. 48.
- 28.** Щербина М.А., Чвалун С.Н. Структурообразование и фазовые превращения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии // VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». 24-27 июня 2014 г. Иваново. Стендовый доклад. С. 149.
- 29.** Агина Е.В., Сизов А.С., Анисимов Д.А., Борщев О.В., Щербина М.А., Бакиров А.В., Парашук Д.Ю., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А.

Самоорганизующиеся производные олиготиофенов для монослойной органической электроники // VI Всероссийская каргинская конференция «Полимеры-2014». 27-31 января 2014 г. Москва. Устный доклад. Т. 1. С. 163.

30. Щербина М.А., Бакиров А.В., Якунин А.Н., Beginn U., Чвалун С.Н., Самоорганизующиеся ионные каналы на основе жестких секторообразных дендронов бензолсульфокислоты с неопределенными алифатическими заместителями // VI Всероссийская каргинская конференция «Полимеры-2014». 27-31 января 2014 г. Москва. Устный доклад. Т. 1. С. 182.

31. Бакиров А.В., Щербина М.А., Лупоносков Ю.Н., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Исследование структуры тонких пленок производных α, α' -диалкилолиготиофенов, ориентированных внешним электрическим и магнитным полем *in situ* // VI Всероссийская каргинская конференция «Полимеры-2014». 27-31 января 2014 г. Москва. Стендовый доклад. Т. 2. Ч. 1. С. 553.

32. Щербина М.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н. Влияние формы мезогенной группы на структуру супрамолекулярных агрегатов и фазовое поведение 2,3,4-трис(додецилокси) бензолсульфонатов щелочных металлов // IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: Структура, Свойства, Технологии». 19-22 ноября 2013 г. Киев, Украина. Устный доклад. С. 65.

33. Щербина М.А., Бакиров А.В., Агина Е.В., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Тиофенсодержащие кремнийорганические макромолекулярные системы для органической электроники // IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: Структура, Свойства, Технологии». 19-22 ноября 2013 г. Киев, Украина. Стендовый доклад. С. 318.

34. Щербина М.А., Бакиров А.В., Beginn U., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся макромолекулярные системы на основе бензолсульфоновой кислоты с неопределенными алифатическими заместителями, формирующие электронные каналы // XIII Украинская

конференция «Высокомолекулярные соединения». 7-10 октября 2013 г. Киев, Украина. Устный доклад. Electronic book of abstracts.

35. Щербина М.А., Бакиров А.В., Агина Е.В., Борщев О.В., Лупоносов Ю.Н., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Тонкопленочные материалы на основе тиофенсодержащих кремнийорганических макромолекулярных систем для органической электроники // XXV Всероссийская конференция «Современная химическая физика». 20 сентября – 1 октября 2013 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Устный доклад. С.49.

36. Щербина М.А., Бакиров А.В., Beginn U., Чвалун С.Н. Сравнительный анализ фазового поведения жестких секторообразных дендронов различной природы и функциональности // XXV Всероссийская конференция «Современная химическая физика». 20 сентября – 1 октября 2013 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Устный доклад. С.50.

37. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Beginn U., Chvalun S.N. Effect of mesogen shape on structure of supramolecular aggregates and phase behaviour of soft matter: gallic acid, benzenesulphonic acid and helicene derivatives // European Polymer Federation Congress EPF-2013. June 16th-21st. 2013. Pisa, Italy. Book of Abstracts. O2-16. Oral presentation.

38. Anokhin D.V., Defaux M., Mourran A., Moeller M., Luponosov Yu.N., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A. Effect of molecular structure of α, α' -substituted quaterthiophenes and their organosilicon multipods on ordering, phase behavior and charge carrier mobility // European Polymer Federation Congress EPF-2013. June 16th-21st. 2013. Pisa, Italy. Book of Abstracts. O7-10. Oral presentation.

39. Shcherbina M.A., Агина Е.В., Борщев О.В., Бакиров А.В., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А. Formation of self-assembled organosilicon-functionalized quinquethiophene monolayers by fast processing techniques // European Polymer Federation Congress EPF-2013. June 16th-21st. 2013. Pisa, Italy. Book of Abstracts. P7-82. Poster presentation.

- 40.** Бакиров А.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н. Применение методов рентгеновского рассеяния в скользящем угле для исследования структурообразования в моно- и полислоях // IV Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». 21-26 октября 2012. Пансионат «Союз», г. Истра. Устный доклад. С.33.
- 41.** Shcherbina M.A., Anokhin D.V., Bakirov A.V., Luponosov Yu.N., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A., Chvalun S.N. Effect of Molecular Structure of a,a'-dialkylquaterthiophenes and Organosilicon Multipods on Their Ordering, Phase Behaviour and Charge Carrier Mobility // IV Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». 21-26 октября 2012. Пансионат «Союз», г. Истра. Устный доклад. С.34.
- 42.** Агина Е.В., Щербина М.А., Сизов А.С., Чвалун С.Н., Паращук Д.Ю., Пономаренко С.А. Самоорганизующиеся монослои на основе квинкетиофенхлорсилана: методы получения, структура и электрические свойства // IV Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». 21-26 октября 2012. Пансионат «Союз», г. Истра. Устный доклад. С.35.
- 43.** Щербина М.А. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы различной природы и функциональности: структура, свойства, применение // Международная молодежная научная школа «Структура и динамика молекулярных систем». 15-16 октября 2012 г. Москва. Приглашенный доклад.
- 44.** Щербина М.А. Влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов, экспериментальный и теоретический подходы // Конференция стран СНГ по росту кристаллов РК СНГ-2012. 01-05 октября 2012. г. Харьков (Украина). Устный доклад. С.57.
- 45.** Щербина М.А. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы на основе секторообразных дендронов различной природы и функциональности

// XXIV Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика». 20 сентября – 1 октября 2012 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Приглашенный доклад. С.26.

46. Shcherbina M.A., Yakunin A.N., Bakirov A.V., Chvalun S.N. Effect of the Shape of Mesogenic Group on Structure and Phase Behaviour of Benzenesulfonic Acid Derivatives // I Всероссийская конференция по жидким кристаллам. 17-21 сентября 2012 г. Иваново. Устный доклад. С. 65.

47. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Beginn U., Chvalun S.N. Comparative Analysis of Structure and Phase Behaviour of 2,3,4-tris(dodecyloxy) Benzenesulphonic Acid Derivatives with Different Shape of Mesogenic Groups // 24th International Liquid Crystal Conference. August 19th - 24th. 2012. Mainz, Germany. Electronic book of abstract. Oral presentation.

48. Shcherbina M.A., Anokhin D.V., Bakirov A.V., Luponosov Yu.N., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A., Chvalun S.N. Effect of lateral chain branching on phase behavior and on structure of quaterthiophene multipods 24th International Liquid Crystal Conference. August 19th - 24th. 2012. Mainz, Germany. Electronic book of abstract. Poster presentation.

49. Щербина М.А. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы различной природы и функциональности: структура, свойства, применение // XIX Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» Яльчик-2012. 25-30 июня 2012 г. Республика Марий-Эл, пансионат «Яльчик». Приглашенный доклад. С. 210.

50. Щербина М.А., Новожилов О.В., Василенко Н.Г., Бузин М.И., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. Структурообразование звездообразных многолучевых полидиметилсилоксанов // XIX Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» Яльчик-2012. 25-30 июня 2012 г. Республика Марий-Эл, пансионат «Яльчик». Устный доклад. С.209.

51. Щербина М.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы различной симметрии на основе

макромолекулярных секторообразных дендронов // VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ – НБИК. 14-18 ноября 2011 г. Москва, Курчатовский институт. Устный доклад.

52. Щербина М.А., Бакиров А.В., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Структура монодендронов и дендримеров на основе кремнийорганических производных α, α' -диалкилолиготиофенов // VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ – НБИК. 14-18 ноября 2011 г. Москва, Курчатовский институт. Устный доклад.

53. Бакиров А.В., Щербина М.А., Beginn U., Möller M., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы на основе жестких секторообразных дендронов различной функциональности // III Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты». 23-28 октября 2011. Пансионат «Союз», г. Истра. Устный доклад. С.46.

54. Щербина М.А., Бакиров А.В., Якунин А.Н., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные структуры на основе жестких секторообразных дендронов различной природы и функциональности // III Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты». 23-28 октября 2011. Пансионат «Союз», г. Истра. Устный доклад. С.57.

55. Новожилов О.В., Василенко Н.Г., Павличенко И.В., Демченко Н.В., Бузин М.И., Бузин А.И., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. Звездообразные многолучевые полидиметилсилоксаны на основе производных карбосилановых дендримеров // III Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и

полимерные нанокompозиты». 23-28 октября 2011. Пансионат «Союз», г. Истра. Стендовый доклад. С.103.

56. Бакиров А.В., Щербина М.А., Beginn U., Möller M., Чвалун С.Н. Супрамолекулярные системы на основе производных бензолсульфоновой кислоты, формирующие ионные каналы // XXIII Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика». 24 сентября – 4 октября 2011 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Устный доклад. С.61.

57. Щербина М.А., Бакиров А.В., Якунин А.Н., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся макромолекулярные системы на основе секторообразных производных бензолсульфоновой кислоты // XXIII Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика». 24 сентября – 4 октября 2011 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Устный доклад. С.147.

58. Shcherbina M.A. Hollow Six-Stranded Helical Columns of a Helicene // Butlerov International Congress on Organic Chemistry. September 18-23. 2011. Kazan, Russia. Oral presentation. P.251.

59. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Percec V., Beginn U., Moller M., Chvalun S.N. Self-assembling of tapered dendrons of various nature and functionality // European Polymer Congress. June 26 – July 1. 2011. Granada, Spain. Oral presentation. P.422.

60. Бакиров А.В., Щербина М.А., Beginn U., Moller M., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы на основе секторообразных и конусообразных производных бензолсульфоновой кислоты // II Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты». 24-29 октября 2010. Пансионат «Союз», г. Истра. Устный доклад. С.43.

61. Щербина М.А. Влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов, экспериментальный и теоретический подходы // II Всероссийская школа-конференция для молодых ученых

«Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». 24-29 октября 2010. Пансионат «Союз», г. Истра. Устный доклад. С.58.

62. Щербина М.А., Унгар Г. Анализ формы полимерных монокристаллов, полученных при различных условиях. Экспериментальный и теоретический подходы // XXII Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика». 24 сентября – 5 октября 2010 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Устный доклад. С.61.

63. Щербина М.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные структуры на основе жестких дендронов различной природы и функциональности // XXII Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика». 24 сентября – 5 октября 2010 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Устный доклад. С.61.

64. Бакиров А.В., Чвалун С.Н., Щербина М.А., Якунин А.Н. Самоорганизация *2,3,4-трис-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси)бензолсульфоната натрия* и *3,4,5-трис-(додецилокси)бензолсульфоната цезия* // XXII Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика». 24 сентября – 5 октября 2010 г. Пансионат «Маяк», г. Туапсе. Стендовый доклад. С.87.

65. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Chvalun S.N., Beginn U., Zhu X., Moller M., Percec V. Self-Assembling of Tapered Dendrons of Various Nature and Functionality // MACRO2010 43rd IUPAC World Polymer Congress “Polymer Science in the Service of Society”. July 11-16. 2010. Glasgow, Great Britain. Oral Presentation. G25-O07.

66. Щербина М.А., Бакиров А.В., Якунин А.Н., Персес В., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы различной природы и функциональности // Пятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2010». 21-25 июня. 2010. Москва. Приглашенный доклад. С.263.

67. Бузин А.И., Шереметьева Н.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Музафаров А.М., Фейгин Л.А., Brezesinski G., Møhvald H. Структура моно- и

полисоев фторированных карбосилановых дендримеров непосредственно на границе раздела вода/воздух // Пятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2010». 21-25 июня. 2010. Москва. Приглашенный доклад. С.253.

68. Бакиров А.В., Щербина М.А., Möller M., Beginn U., Чвалун С.Н. Изучение самоорганизации и фазового поведения солей бензолсульфоновой кислоты. // Пятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2010». 21-25 июня. 2010. Москва. Устный доклад. С.167.

69. Shcherbina M.A. Simulation of Diffraction from Liquid Crystals, Confined in Nanochannels // Self-Organised NanoStructures in Liquid Crystals. September 15-18. 2008. Cetraro, Italy. Invited presentation.

70. Chvalun S.N., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N. Self-assembling systems based on wedge shaped derivatives of benzene sulfonic and gallic acids // Self-Organised NanoStructures in Liquid Crystals. September 15-18. 2008. Cetraro, Italy.

71. Shcherbina M.A., Ungar G., Papkov V.S. Melting by Cooling in Poly(dialkoxyphosphazenes) // 22nd Annual Conference of British Liquid Crystal Society. March 17-19. 2008. University of East Anglia, Norwich, Great Britain. Poster presentation.

72. Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Yakunin A.N., Zhu X., Beginn U., Chvalun S.N., Möller M., Percec V. Self-Assembling Systems Based on Wedge Shaped Derivatives of Benzene Sulfonic and Gallic Acids // European Polymer Federation Congress. July 2 – 6. 2007. Portoroz, Slovenia. Oral presentation.

73. Shcherbina M.A., Ungar G. Asymmetric Curvature of Growth Faces of Polymer Crystals // European Polymer Federation Congress. July 2–6. 2007. Portoroz, Slovenia. Poster presentation. P3.4.101.

74. Shcherbina M.A., Ungar G., Papkov V.S. Melting by Cooling in Poly(dialkoxyphosphazenes) // European Polymer Federation Congress. July 2–6. 2007. Portoroz, Slovenia. Poster presentation. P.3.4.102.

- 75.** Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Yakunin A.N., Bakirov A.V., Percec V. Self-assembling of Monodendrons on the Basis of Galic Acid in Condensed Phase and in Solutions // 21st Annual Conference of British Liquid Crystal Society. March 28-30. 2007. Sheffield, Great Britain. Poster presentation. P.13.
- 76.** Щербина М.А., Чвалун С.Н., Ungar G. // Влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов, экспериментальный и теоретический подходы // Четвертая Всероссийская Каргинская конференция “Наука о полимерах в XXI веке”. 29 января – 2 февраля. 2007. Москва, Россия. Приглашенный доклад.
- 77.** Shcherbina M.A., Yakunin A.N., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V. Gyroid Phase Formed by Self-Assemblig of Monodendrons with Partially Fluorinated Alkyl Tales // The XV-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" and the XVII-th Reading in memory of Academician A. Ablov. September 27 - October 1. 2006. Chişinău, Moldova. Oral presentation.
- 78.** Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V. 2D and 3D Self-Assembling Structures Formed by Poly(methacrylates) with Highly Tapered Side Chains and their Macromonomers // The XV-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" and the XVII-th Reading in memory of Academician A. Ablov. September 27 - October 1. 2006. 2006. Chişinău, Moldova. Poster presentation.
- 79.** Shcherbina M.A., Ungar G. Asymmetric curvature of growth faces of polymer crystals // 22nd Biennial Meeting of the UK Polymer Physics Group. September 12-14. 2005. Leeds. Great Britain. Poster presentation.
- 80.** Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V. Comparative Analysis of Self-assembling Structures Formed by Highly Tapered Monodendrons in Solid State and in Solutions // European Polymer Federation Congress. June 27 – July 1. 2005. Moscow, Russia. Poster presentation. CD of abstracts.

- 81.** Shcherbina M.A., Yakunin A.N., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V. Self-assemblies of polymers with highly tapered side chains and their macromonomers. Giant cubic and columnar mesophases // III International Symposium “Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”. September 20-24. 2004. Kazan, Russia. Oral presentation. Book of abstracts. I-8.
- 82.** Shcherbina M.A., Vantsian M.A., Popova G.V., Chvalun S.N., Makarova N.N. Ordering of different cycles with bulky side substituents // III International Symposium “Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”. September 20-24. 2004. Kazan, Russia. Poster presentation. Book of abstracts. P-92.
- 83.** Shcherbina M.A., Yakunin A.N., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V. Self-assembling of polymethacrylates with highly tapered side chains and their macromonomers in solid state and in solutions // 40th IUPAC World Polymer Congress. July 05-09. 2004. Paris, France. Oral presentation. CD of abstracts.
- 84.** Chvalun S.N., Shcherbina M.A., Blackwell J., Percec V. Self - Assemblies of Polymers with Highly Tapered Side Chains and their Macromonomers. Giant Cubic and Columnar Mesophases // Третий Всероссийский (с международным участием) Каргинский симпозиум “Полимеры - 2004”. 27 января – 1 февраля. 2004. Москва, Россия. Устный доклад. P. 71.
- 85.** Щербина М.А., Чвалун С.Н., Якунин А.Н., Медведева Е.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V. Двумерные и трехмерные мезофазы в полиметакрилатах с объемными боковыми заместителями и их макромономерах // IV Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ). 17-22 ноября. Москва, Россия. Стендовый доклад. С. 187.
- 86.** Chvalun S.N., Shcherbina M.A., Medvedeva E.A., Blackwell J., Percec V. Supramolecular structures formed by polymethacrylates with dendritic side chains in solutions and in bulk // II International Conference on Colloid Chemistry and

Phys.-Chemical Mechanics. October 20-24. 2003. Minsk, Byelorussia. Oral presentation.

87. Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Yakunin A.N., Medvedeva E.A., Bykova I.V., Blackwell J., Percec V. Mesophases formed by polymethacrylates with highly tapered side chains and their macromonomers // II International Conference on Colloid Chemistry and Phys.-Chemical Mechanics. October 20-24. 2003. Minsk, Byelorussia. Poster presentation. Book of abstracts. P.218.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Рисунки

№ п/п	Название	Страница
1	а) – модель структуры дисков состоящих из шести, пяти и четырех ионов; б) схемы агрегации ионов различной симметрии: 1 – двух симметричны катионов с двумя симметричными, 2 и 3 – двух симметричных катионов с несимметричными анионами, 4 – двух несимметричных катионов с двумя несимметричным анионами	30
2	а) – модель структуры дисков состоящих из шести, пяти и четырех ионов; б) схемы агрегации ионов различной симметрии: 1 – двух симметричны катионов с двумя симметричными, 2 и 3 – двух симметричных катионов с несимметричными анионами, 4 – двух несимметричных катионов с двумя несимметричным анионами	36
3	Общий принцип формирования нанопористых материалов	41
4	Схема самоорганизации соединения 345-BCA-Na* и получения на его основе тонкой пленки с порами, параллельными директору слоя, методом мягкого ограничения: а) структура конических дендронов 234-BSA-Na* ; б) домены гексагональной колончатой мезофазы с диаметром центральных пор ~ 1 нм; в) пленка субмикронной толщины получена поливом кремниевой подложки разбавленным раствором 234-BSA-Na* в тетрагидрофуране, после чего растворитель испарялся. В полученной пленке цилиндрические жидкокристаллические агрегаты параллельны поверхности субстрата; г) приложение мягкого полидиметилсилоксанового покрытия и последующий отжиг приводит к реориентации супрамолекулярных колонн в вертикальное положение; д) сшивание ультрафиолетовым излучением приводит к формированию связной пленки субмикронной толщины, легко отделяемой от субстрата [179]	43
5	Принципиальная схема рентгеновского эксперимента в скользящих углах отражения	81

6	Функции отражения и пропускания рентгеновских лучей ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) гладкой поверхностью оксида кремния ($\delta = 7.56 \cdot 10^{-6}$) при различных значениях абсорбционной и дисперсионной составляющей коэффициента преломления: $\beta / \delta = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.2 (4)	85
7	Характерная кривая рентгеновской рефлектометрии, полученная для тонких пленок гемицианинового красителя на гладкой подложке оксида кремния	87
8	Термограммы нагревания ориентированных образцов соединений V (1) и III (2). Кривые 3 и 4 – термограммы второго нагревания образца III непосредственно после первого цикла и после длительного отжига (5°C в течение двух суток), соответственно. На вставках – схемы большеугловых (вверху) и малоугловых (внизу) рентгенограмм при соответствующих температурах	97
9	ДСК - кривые свежеприготовленного (1) и отожженного при 55°C в течение 0.5 ч (2) ориентированных образцов VI . Вставки соответствуют большеугловым рентгенограммам исходного (а), нагретого до 55°C (б) и отожженного (в) образцов	99
10	Модель упорядоченной надмолекулярной структуры полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями и их макрономеров (а – вид сбоку, б – вид сверху, в - схема перехода из упорядоченной в неупорядоченную колончатую ЖК – фазу). Жесткие колонны, построенные из мезогенных групп (заштрихованные кольца), находятся в непрерывной матрице алифатических фрагментов	103
11	Большеугловые (а, г) и малоугловые (б, д) рентгенограммы, соответствующие упорядоченной (а, б) и неупорядоченной (г, д) колончатой фазам в ориентированных образцах III (H12-ABG-PMA); в – дифрактограммы полимера III при комнатной температуре в упорядоченной колончатой фазе (1), при 56°C в неупорядоченной колончатой фазе (2), а также полимера VII (F6H4-ABG-PMA) при комнатной температуре (3)	104

12	<p>Зависимость диаметра колонны D от температуры для образцов VI Н18-АВГ-ОН (развязка из трех этиленоксидных звеньев). 1 – первые три цикла нагревания – охлаждения, 2 – четвертый, 3 – пятый цикл. Пунктирные линии соответствуют циклам охлаждения. В области упорядоченной колончатой фазы φ_{oh} видно монотонное уменьшение диаметра колонны в последовательных циклах отжига. Переход порядок – беспорядок внутри колонны ($\varphi_{oh} - \varphi_h$) сопровождается резким увеличением D</p>	106
13	<p>Профили рефлекса 100 гексагональной решетки соединения II (Н10-АВГ-ОН) (а) и I (Н10-АВГ-РМА) (б) в упорядоченной φ_{oh} фазе при комнатной температуре (1) и в области перехода порядок – беспорядок ($\varphi_{oh} - \varphi_h$) при $\sim 40^\circ\text{C}$ через 1 (2) и 24 ч. (3) после достижения температуры. Наличие двойного пика рефлекса 100 в II свидетельствует о сосуществовании двух фаз. В полимерном образце наблюдается медленный постепенный переход к φ_h фазе</p>	106
14	<p>Температурная зависимость диаметра колонн в гексагональной решетке для образцов III (Н12-АВГ-РМА) (1), V (Н12-АВГ-ОН) (1*) и VIII (F6H4-АВГ-ОН) (3*). Штриховыми стрелками указаны фазовые переходы в образцах с алкильными окончаниями. Переход от трехмерного к двумерному порядку в соединении VIII при $T \sim 20^\circ\text{C}$ сопровождается изменением наклона кривой 3</p>	107
15	<p>Температурная зависимость параметра двумерной гексагональной решетки D во втором цикле нагревания образцов I (Н10-АВГ-РМА) (1), III (Н12-АВГ-РМА) (2), VII (F6H4-АВГ-РМА) (3). Заштрихованная область соответствует критическому значению D в неупорядоченной колончатой ЖК фазе</p>	110
16	<p>Карты распределения электронной плотности, полученные для одиночных цилиндров гексагональной колончатой фазы, сформированных в соединениях III (Н12-АВГ-РМА) (а) и VII (F6H4-АВГ-РМА) (б). Используются фазовые комбинации: (+, -, -) и (-, -, +) соответственно.</p>	113

	Приведено сравнение карты РЭП с результатами молекулярного моделирования (а)	
17	Изменение профилей малоуглового рентгеновского рассеяния от образца соединения VIII в первом цикле нагревание – охлаждение. 1 – комнатная температура, 2 – $T = 85^{\circ}\text{C}$, 3 – комнатная температура после охлаждения	117
18	Схема малоугловой рентгенограммы соединения VIII .	117
19	а) – Схема перехода из двумерной колончатой в трехмерно упорядоченную $1a\bar{3}d$ фазу; б) – взаимная ориентация кристаллографических осей колончатой и гироидной фаз с учетом обнаруженных эпитаксиальных соотношений; в, г) – основная единица гироидной структуры – соединение двух триподов, развернутых относительно друг друга на 70.53° , г) – вид сверху	122
20	Взаимное расположение осей свободного вращения в двойниковой гироидной текстуре и используемой системы координат. Угол ξ определяет азимутальное направление на дифракционное пятно рефлекса (220) относительно оси $[01\bar{1}]$, угол χ фиксирует поворот вокруг оси второй структуры	124
21	Последовательные повороты вокруг оси $[01\bar{1}]$, которая перпендикулярна направлению $[111]$, на угол $\chi = 0$ (а), 54.74 (б) и 70.53° (в). Каждая картина соответствует плоскому сечению кристаллической решетки в обратном пространстве.	126
22	Механизм двойникования “кристаллитов” гироидной фазы: а) – триподы двух взаимонепересекающихся сеток, расположенные вдоль диагонали куба. Показано взаимное расположение цилиндров колончатой фазы и кристаллической решетки гироидной фазы при эпитаксиальных соотношениях $d_{211}^{\text{КФ}} = d_{10}^{\text{ГФ}}$; б) – морфология гироидной фазы. Трипод, отмеченный пунктиром, при охлаждении может служить причиной образования нового цилиндра, из которого при увеличении температуры формируется двойниковый кристаллит гироидной фазы	129

23	Гистограммы распределения электронной плотности. Вычисления основаны на интенсивностях рефлексов (211), (220) и (400) с соответствующими фазовыми комбинациями: а – (–, –, +), б – (–, +, +), в – (–, –, –) и г – (–, +, –)	132
24	Трехмерные периодические поверхности симметрии $Ia\bar{3}d$ в нодалном приближении: $0.8 (\sin 4\pi x \cos 2\pi y \sin 2\pi z + \sin 4\pi y \cos 2\pi z \sin 2\pi x + \sin 4\pi z \cos 2\pi x \sin 2\pi y) - 0.2 (\cos 4\pi x \cos 4\pi y + \cos 4\pi y \cos 4\pi z + \cos 4\pi z \cos 4\pi x) = 0.8$. Порядок одной гироидной поверхности равен $g = 6$. На рис. б жирными линиями показаны сечения нодалных поверхностей плоскостью (211), тонкими – плоскостью (111)	133
25	Распределение электронной плотности в гироидной $Ia\bar{3}d$ фазе, сформированной соединением VIII при 85°C. Показан куб, содержащий восемь элементарных ячеек. На боковых картинах представлены изоконтурные карты сечений такого куба, перпендикулярных его пространственной диагонали (d – расстояние вдоль диагонали в параметрах ячейки)	133
26	Профили малоуглового рентгеновского рассеяния от образца соединения VIII при комнатной температуре (1) и при 85°C (2). Стрелками показаны рефлекс 10 двумерной гексагональной фазы (поперечный коэффициент термического расширения $\beta = -5.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) и рефлексы 211 и 220 кубической ($\beta = -7.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Заметно разделение рефлексов 10 и 211 при повышении температуры Распределение электронной плотности в гироидной $Ia\bar{3}d$ фазе, сформированной соединением VIII при 85°C. Показан куб, содержащий восемь элементарных ячеек. На боковых картинах представлены изоконтурные карты сечений такого куба, перпендикулярных его пространственной диагонали (d – расстояние вдоль диагонали в параметрах ячейки)	138
27	Малоугловые кривые рассеяния соединения IV при комнатной температуре	141
28	Малоугловые кривые рассеяния в двойных логарифмических координатах для соединения IV	142

	РНМ (1) и РВМ (2). Концентрация 1% вес. а) свежие растворы; б) выдержанные в течение нескольких месяцев	
29	Функции распределения по размерам для РНМ (1) и РВМ (2). Показаны вклады малых частиц 1' и 2' для РНМ и РВМ соединения IV соответственно. Концентрация 1% вес. а) свежие растворы; б) выдержанные в течение нескольких месяцев	142
30	Результаты моделирования частицы РНМ (а-д) и РВМ (е) в программе <i>DAMMIN</i> – вид сбоку (а, в) и с торца (г). Схематически показано расположение 9 молекул, представляющих собой компактные диски (б, д)	144
31	Трансмиссионная электронная микроскопия образцов XII (а), XVIII (б) и XXVIII (в)	152
32	ДСК термограммы второго нагрева образцов соединения XII	153
33	Малоугловые рентгенограммы образцов соединения XII при 50°C (1), 230°C (2) и комнатной температуре после охлаждения от 230°C (3). Указаны рефлексы упорядоченной и неупорядоченной (НО и НД соответственно) двумерной колончатой мезофазы Установка BNS	153
34	ДСК термограммы соединения XVIII : первое нагревание (1), первое охлаждение (2), второе нагревание (3). На вставке показаны поляризационная оптическая микрофотография материала при 180°C	155
35	Термогравиметрический анализ соединения XVIII : первое нагревание (1), первое охлаждение (2), второе нагревание вплоть до деструкции (3)	157
36	Дифрактограммы образцов соединения XVIII при различных температурах: 30°C (1), 120°C (2) и 160°C (3). Показаны индексы гексагональной упорядоченной (O) и неупорядоченной (d) колончатой мезофазы. б) и в) – двумерные рентгенограммы образцов XVIII при 120°C и 160°C соответственно. Установка BNS	158
37	Температурная зависимость межплоскостного расстояния d_{10} в упорядоченной (закрашенные знаки) и неупорядоченной (незакрашенные знаки)	160

	колончатой мезофазе соединений XII (квадраты), XVIII (круги) и XXVIII (треугольники)	
38	Карты распределения электронной плотности в плоскости, перпендикулярной к оси колонн в соединении XVIII в области существования упорядоченной (а) и неупорядоченной (б) двумерной колончатой фазы. Для сравнения показана молекулярная модель дендрона и его предположительная ориентация в колонне	161
39	Рентгенограмма волокна, вытянутого из неупорядоченной колончатой мезофазы в соединении XVIII и охлажденного до комнатной температуры (а), детальная структура супрамолекулярных агрегатов в упорядоченной колончатой фазе (б) и общий вид таких агрегатов (в)	163
40	ДСК термограммы первого (1) и второго (2) нагревания соединения IX . На вставке показан слабый высокотемпературный эффект на термограмме (1)	166
41	Дифрактограммы соединения IX в малых (а) и больших (2) углах при 20°C (1), 95°C (2), 130°C (3), 170°C (4), 220°C (5) и при охлаждении до 200°C (6). Установка MPX	167
42	Молекулярное моделирование слоевых структур, образованных соединением IX	168
43	Карты распределения электронной плотности в блочных образцах соединения IX при температурах 100°C (а), 130°C (б) и 170°C (в). В случаях а) и б) (фаза $Pm\bar{3}n$) использовали комбинации знаков $-,+(-)$, $+,+,-(+)$ соответственно (рефлексы 200, 210 (120), 211, 422, 430 (340)), обеспечивающие минимальные значения 2четвертого момента флуктуаций электронной плотности (3.89 и 2.44). На плоскостях (100) показаны сечения нодальных поверхностей. При 170°C (примитивная кубическая решетка) использовали фазовую комбинацию $+,+,-,-,-,-$ для рефлексов 100, 110, 111, 200, 210, 222, 211 ($\langle(\Delta\rho)^4\rangle = 2.13$)	170

44	ДСК термограммы первого (1) и второго (2) нагревания, а также первого охлаждения (3) образцов соединения X	171
45	Малоугловые рентгенограммы соединения X при комнатной температуре (а), а также при температурах (б) 100°C (1), 140°C (2), 240°C (3), и при комнатной температуре после охлаждения от 250°C (4). Показаны индексы рефлексов кубической решетки симметрии $I23$ (а), двумерной колончатой мезофазы (б1), кубической фазы симметрии $Rm\bar{3}n$ (б2) и примитивной кубической решетки (б3). Установка MPX	172
46	Распределение электронной плотности в плоскости (111) кубической ячейки симметрии $Rm\bar{3}n$, образованной соединением X при 170°C	173
47	ДСК термограммы первого (1) и второго (2) нагревания, а также первого охлаждения (3) образцов соединения XI . Для удобства представления термограммы сдвинуты друг относительно друга вдоль вертикальной оси	175
48	Малоугловые рентгенограммы соединения XI при комнатной температуре (а), а также при температурах (б) 100°C (1), 120°C (2), 170°C (3) 200°C (4). Показаны индексы рефлексов кристаллической гексагональной фазы (б1, б4) и двумерной колончатой гексагональной мезофазы (б3). Установка MPX	175
49	Фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния системы от температуры и размера катиона для щелочных солей 2,3,4- <i>три</i> (додецилокси) бензолсульфоновой кислоты: (а) – первый нагрев, (б) – второй нагрев	178
50	Малоугловые рентгенограммы образцов соединения XXV при температуре 30°C (1), 110°C (2), 140°C (3) и при 30°C после охлаждения от 140°C (4). На вставке – термограммы первого (1) и второго (2) нагревания образцов соединения XXV . Установка BNS	180
51	Предполагаемая структура смектической мезофазы в соединении XXV	181

52	Малоугловые рентгенограммы образцов XIII при температуре 30°C (1), 170°C (2), 210°C (3). На вставке – термограммы первого (1) и второго (2) нагревания образцов материала. Установка BNS	183
53	Оптические поляризационные микрофотографии образцов соединения XIII при 100°C (а) и 180°C (б)	183
54	Малоугловые рентгенограммы образцов соединения XV при температуре 20°C (1), 70°C (2), 160°C (3), 190°C (4) и при 20°C после охлаждения от 190°C (5). Установка MPX	186
55	Малоугловые рентгенограммы образцов соединения XVI при комнатной температуре (1), 80°C (2), 170°C (3), 30°C после охлаждения до 170°C (4), при втором нагревании до 200°C (5), и при повторном охлаждении до 120°C (6) и 30°C (7). На вставке – термограмма второго нагревания материала. Установка BNS	188
56	Малоугловые рентгенограммы образцов соединения XVII при комнатной температуре (1), 80°C (2), 160°C (3), 190°C (4), 230°C (5), и после охлаждения до комнатной температуры от 230°C (6)). На вставке – термограмма первого (1) и второго (2) нагревания, а также первого охлаждения (3). Установка MPX	189
57	Фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния системы от температуры и размера катиона для щелочных солей 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты ²	192
58	Малоугловые дифрактограммы соединений XIX (1), XX (2), XXI (3), XVIII (4), XXII (5), XXIII (6), XXIV (7) при комнатной температуре (а) и при $T = 180^\circ\text{C}$. Установка BNS	194
59	Зависимость диаметра упорядоченной (1 – 4) и неупорядоченной (1' – 4') для соединений XIX (1, 1'), XX (2, 2'), XXI (3, 3'), XVIII (4, 4')	196
60	Поляризационные оптические микрофотографии соединений XIX при $T = 280^\circ\text{C}$ (а), XX при $T = 180^\circ\text{C}$ (б) и XXI при $T = 180^\circ\text{C}$ (в)	196
61	Фазовая диаграмма – зависимость фазового поведения 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфонатов цезия от длины алифатических окончаний	198

62	Изотермы поверхностного давления (1) и поверхностного потенциала (2) сжатия ленгмюровского монослоя XVIII на поверхности воды, $T = 20^{\circ}\text{C}$	201
63	Микрофотографии поверхности ленгмюровской пленки соединения XVIII при поверхностных давлениях 0.2 мН м^{-1} (а), 5.0 мН м^{-1} (б), 8.9 мН м^{-1} (в).	202
64	Изотермы поверхностного давления (1, 3) и поверхностного потенциала (2, 4) сжатия ленгмюровских монослоев соединения XXIII (1, 2) и XXIV (3, 4) на поверхности воды, $T = 20^{\circ}\text{C}$	203
65	Топография поверхности пленки ЛБ (однократный перенос) соединения XXIV на слюдяной подложке (а), (трехкратный перенос) и соединения XVIII на кремниевой подложке (б), полученные сканирующей зондовой микроскопией	204
66	(а) – Дифрактограммы образцов XXIX : свежеприготовленный образец при комнатной температуре (1); нагретый до 53 C (2), 100 C (3), 150 C (4), охлажденный от 150 C до комнатной температуры (5). (б) – термограмма нагревания материала со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.	208
67	Температурные зависимости диаметра цилиндров двумерной гексагональной колончатой фазы в различных образцах соединения XXIX : а) с добавлением ингибитора химического сшивания – 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (0.2 вес. %); б) быстрое нагревание, небольшие экспозиции; в) медленное нагревание	208
68	Двумерные карты распределения электронной плотности для гексагональной колончатой фазы в соединении XXIX , полученные из кривых рентгеновского рассеяния свежеприготовленными образцами с использованием различных комбинаций знака фаз: а) $(-,+,+)$; б) $(+,+,-)$; в) $(+,-,+)$; г) $(+,+,+)$.	211
69	Радиальное распределение электронной плотности, рассчитанное из карт РЭП соединения XXIX для фазовых комбинаций $(-,+,+)$ (1), и $(+,+,-)$ (2). Черные линии: РРЭП для свежеприготовленных,	211

	красные – для охлажденных от 150 С до комнатной температуры образцов	
70	Малоугловые дифрактограммы рефлекса 10 колончатой фазы соединения XXIX в образцах с различной предысторией: а) исходные; б) при температуре 50 С и малой (15 мин) экспозиции; в) после экспозиции в течение 24 ч при комнатной температуре, последующего нагревания до 50 С и охлаждения до комнатной температуры. Установка – Камера Кратки	213
71	а) оптическая микрофотография фибрилл геля, полученного из двухпроцентного раствора соединения XXIX в стироле; б) схема упаковки молекул соединения в колончатые супрамолекулярные структуры; цветом выделены фокальная группа и функциональные группы в алифатических окончаниях; в) малоугловая фоторентгенограмма одноосно ориентированного волокна	214
72	Термограммы нагревания соединений XIV (1), XXVI (2) и XXVII (3). Для удобства визуализации кривые (1) и (2) сдвинуты вдоль вертикальной оси. На вставке показана поляризационная оптическая микрофотография соединения XIV при температуре 100°С. Стрелкой отмечен пик, соответствующий изотропизации	216
73	Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов соединения XIV при комнатной температуре (1), 80°С (2), 110°С (3), 130°С (4). Установка BNS .	217
74	Молекулярное моделирование смектического бислоя, образованного молекулами соединения XIV . Размеры атомов оценены из потенциала Ван-дер-Ваальса	217
75	Молекулярное моделирование супрамолекулярных агрегатов, образованных молекулами соединения XXVI а) – исходная смектическая упаковка; б) – смектическая фаза после охлаждения	220
76	Экспериментальная (а) и рассчитанная для представленной ниже модели (б) картины рентгеновского рассеяния в больших углах для соединения XXX-rac . (в, г) – малоугловые	224

	дифрактограммы соединения XXX-rac (в) и XXX-1 (д). В нижней части рисунков а) и б) показаны положения слоевых линий	
77	Распределение электронной плотности в упорядоченной колончатой фазе, сформированной соединением XXX (а) – на область высокой электронной плотности наложена рассчитанная модель супрамолекулярного агрегата, состоящего из шести молекул. (б) – структурные параметры, использованные при моделировании – R_0 – расстояние от центра масс молекулы до оси колонны; ρ_0 – угол вращения молекулы относительно радиуса спирали (<i>fan angle</i>), ω_0 – угол вращения молекулы относительно внутримолекулярной оси Oy (<i>tilt angle</i>), Z_0 – вертикальный сдвиг двух соседних молекул между собой. Результат такого моделирования показан на рисунке (в). (г) и (д) – общий вид (сверху и сбоку соответственно) спиральных цилиндров, образованных соединением XXX	227
78	Схема упаковки спиральных колонн в энантиомере (а, в) и рацемической смеси (б, г) молекул XXX – вид сверху (а, б) и сбоку (в, г). Для лучшей визуализации искривление колонн значительно увеличено по сравнению с реальным. Направление стрелок на рис. а и б показывают направление вращения спирали	229
79	Сводная фазовая диаграмма – зависимость фазового поведения ПДАФ от температуры и длины боковых заместителей [330]	237
80	Оптические микрофотографии в скрещенных поляроидах пленок соединения XXXIII (а), а также сканирующие электронные микрофотографии поверхности мезоморфных пленок соединений XXXI (б) и XXXII (в)	237
81	Рентгеновские дифрактограммы ориентированных волокон соединения XXXIII при $T = 20^\circ\text{C}$ (а) и $T = -30^\circ\text{C}$ (б)	240
82	Изменение рентгеновского рассеяния образцами соединения XXXIII при их охлаждении до $T = -60^\circ\text{C}$ (а) и последующем нагревании до $T = 200^\circ\text{C}$ (б)	240

83	Кривые растяжение-сжатие для пленки XXXII , слабо сшитого в мезоморфном состоянии и аморфизованного при -100°C : первый цикл (2,3), второй цикл (4,5) при -100°C , растяжение (1) при 20°C	241
84	Дифференциальная сканирующая калориметрия (1), дифференциальная оптическая интенсивметрия (2) и термомеханический анализ (3) материала XXXII , в режиме чередующейся нагрузки-разгрузки. Скорости нагревания 20, 10 и $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ соответственно	242
85	Поляризационные оптические микрофотографии переохлажденного расплава образцов XXXI при 177°C (а), XXXII при 6°C (б) и XXXIII при 60°C (в)	245
86	Графики Аврамы для (а) кристаллизации материала XXXI при 175°C (1), 177°C (2), 180°C (3), 182°C (4); (б) – низкотемпературной инверсной кристаллизации соединения XXXII при 3°C (5), 6°C (6), 10°C (7) и (в) – низкотемпературной инверсной кристаллизации при 60°C (8), 63°C (9), 67°C (10). Над каждой линией приведены рассчитанные значения константы Аврамы n	245
87	Температурные зависимости индукционного времени образования мезофазы в XXXI (а) и XXXII (б)	245
88	Скорости линейного роста ламелей колончатой мезофазы в соединении XXXI (а), XXXII (б) и XXXIII как функции $(1/T\Delta T)$, а также температурные зависимости параметра Аврамы K , как функции $(1/T)$ в соединении XXXI (г) и XXXIII (д), рассчитанные из графиков (а) и (в) соответственно	248
89	а) – Рамановские спектры соединения XXXII при -150°C (1), -115°C (2), -110°C (3), -60°C (4), -40°C (5), -20°C (6), 0°C (7), $+30^{\circ}\text{C}$ (8), б) – их детальное представление в области $860\div 940\text{ см}^{-1}$. в) – температурная зависимость отношения количества <i>транс</i> - и <i>гаш</i> -конформеров, рассчитанная из отношения интегральных интенсивностей соответствующих рамановских сигналов	252
90	а) – модель элементарной кристаллической ячейки ПЭ; б) – идеализированная схема строения	258

	усеченной ламели с орторомбической кристаллографической ячейкой (масштаб в продольном и поперечном направлениях не выдержан).	
91	Примеры форм монокристаллов, полученных кристаллизацией длинных алканов из разбавленных растворов, и схема расположения граней. а) $C_{198}H_{398}$ в октакозане (1 %); б) ПЭ ($M_w = 50000$, $M_w/M_n = 1.2$) в ксилоле ($5 \cdot 10^{-4}$ %), полученный методом самонуклеации; в) $C_{246}H_{494}$ в октакозане (5 %); г) верхний рисунок: $C_{198}H_{398}$ в о-терфениле (2 %), нижний рисунок: $C_{246}H_{494}$ в октакозане (5 %); д) $C_{162}H_{326}$ в 1-фенилдекане (1 %). Длина масштабной линейки на оптических микрофотографиях а) и в) - д) составляет 10 мкм. Масштаб атомно – силовой фотографии б) 8 мкм	262
92	Зависимость отношения диагоналей ромбовидных кристаллов с выпрямленными цепями l_b / l_a , полученных кристаллизацией длинного алкана $C_{162}H_{326}$ из однопроцентного раствора в 1-фенилдекане, от переохлаждения (температура растворения составляет $T_m = 102.1^\circ C$)	262
93	а) Схема двумерного зародыша на поверхности кристаллической грани согласно модели Франка и Сето. б) Вид на кристаллическую решетку ПЭ вдоль оси c (направление цепей макромолекул). Показаны основные использованные параметры в модели и двумерный зародыш на плоскости $\{110\}$. в) Вид на ламель ПЭ вдоль направления $\{110\}$ (ось y).	263
94	Фронты роста на простой квадратной решетке, рассчитанные согласно (138), для различных отношений v_l / v_r при значениях безразмерных параметров $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.10$, $v_{cp} = 10$ мкм/с.	272
95	Фронты роста, рассчитанные согласно уравнению (135а): 1) без учета неэллиптических отклонений, 2), 3), 4) с учетом неэллиптических отклонений при $h = 0.8 v$, и $t = 0.05$ с, 0.2 с и 0.5 с соответственно. При расчете использованы значения безразмерных параметров $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.25$, $v = 0.3$ мкм/с.	274
96	Схема расчета фронта роста при $h < v$: а) и б) симметричной плоскости; в) и г) – асимметричной (при $v_l = v_r = v$). В случаях а) и в) интегрирование	274

	проводилось в пределах $(-v; +v)$, в случаях б) и г) – в пределах $(-h_l; +h_r)$. При построении использовали значения $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.2$; $h = h_l = 0.7v$; $h_r = 0.9v$. Центр роста – точка O	
97	Схема построения формы ромбовидного монокристалла ПЭ или длинных алканов с искривленными гранями $\{110\}$. Пунктирные линии – следы перпендикулярных рисунку плоскостей отсчета (оси x) для фронтов роста. При построении использовали значения $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.10$; $v_l/v_r = 4$. Центр роста – точка O	276
98	Ряд сконструированных форм ромбовидных монокристаллов ПЭ, ограниченных гранями $\{110\}$. Ось a горизонтальна, ось b вертикальна. Монокристаллы в колонках имеют одинаковое безразмерное отношение $il_0^2/(v_r+v_l)$, монокристаллы в рядах – одинаковое отношение v_l/v_r . Под каждой формой показаны параметры формирования граней в формате $(il_0^2/(v_r+v_l); v_l/v_r)$. Для сравнения показаны ромбовидные кристаллы с плоскими гранями, имеющие такую же длину вдоль большой диагонали	277
99	Электронная микрофотография монокристалла α -формы ПВДФ, выращенного из расплава [367], и совпадающая с ним теоретически построенная форма. Параметры формирования граней: $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.041$; $v_l/v_r = 9.5$	278
100	Температурные зависимости безразмерных параметров кристаллизации для алкана $C_{198}H_{398}$, кристаллизованного из 2% раствора в метилантрацене (белые круги) и алкана $C_{162}H_{326}$, кристаллизованного из 1% раствора в 1-фенилдекане (черные квадраты). а) отношение скоростей движения ступеней влево и вправо v_l/v_r ; б) отношение скорости зародышеобразования к средней скорости движения ступеней $il_0^2/(v_r+v_l)$.	279
101	Характерная форма монокристаллов, выращенных из расплавов узких фракций ПЭО при различных переохлаждениях	282
102	Реконструкция формы монокристаллов ПЭО. Пунктирные линии: фронт роста граней $\{100\}$, полученный из уравнения Мэнсфилда для	283

	<p>орторомбической решетки ПЭО при значении параметра $ib_0^2/2v = 0.1$, штрих-пунктирные – фронты роста граней $\{120\}$, рассчитанные из уравнений (138) и (140) при значениях безразмерных параметров $il_0^2/(v_r+v_l) = 0.1$ и $v_r/v_l = 2$. Жирная сплошная линия описывает результирующую форму монокристалла. Показаны также плоскости отсчета для фронтов роста.</p>	
103	<p>Новый молекулярный слой на плоскости роста (120) (вид вдоль направления цепей ПЭО). Показана кристаллическая ячейка ПЭО. Различные символы соответствуют правым и левым спиральям. a_0, b_0 – параметры кристаллической решетки ПЭО, d_{120} – высота ступени зародыша на плоскости роста (120), v_r и v_l скорости распространения зародыша вправо и влево соответственно</p>	285
104	<p>Оптические микрофотографии монокристаллов ПЭО ($M_w = 3050, M_w/M_n = 1.02$, гидроксильные концевые группы) [379] а также результаты их теоретической реконструкции. Эллипс Мансфилда для фронта роста грани $\{100\}$ показан пунктиром, штрих-пунктиром показан суммарный фронт роста граней $\{120\}$. Под каждой микрофотографией показаны кинетические параметры роста в следующем формате: $t^\circ\text{C} (il_0^2/(v_r+v_l); v_r/v_l)$ для грани $\{120\}$; $\{ib_0^2/2v\}$ для грани $\{100\}$.</p>	285
105	<p>Оптические микрофотографии монокристаллов ПЭО ($M_w = 6300, M_w/M_n = 1.055$, гидроксильные концевые группы) [368] а также результаты их теоретической реконструкции. Дополнительные построения и обозначения – такие же, как и для рис. 104</p>	286
106	<p>Температурные зависимости безразмерных параметров кристаллизации монокристаллов ПЭО, показанных на рис. 104 и 105: v_r/v_l (а); $il_0^2/(v_r+v_l)$ (б). (1): $M_w = 3050, M_w/M_n = 1.02$ [370], (2): $M_w = 6300, M_w/M_n = 1.055$ [368]. Пунктирные линии соответствуют изменению режима складывания</p>	287
107	<p>Температурные зависимости параметров кристаллизации монокристаллов ПЭО, показанных на рис. 104 и 105: скорость инициирования вторичных гомогенных зародышей (а), скорость распространения зародышей вдоль плоскости роста</p>	288

	(б); $M_w = 3050$, $M_w / M_n = 1.02$ [370] (1), $M_w = 6300$, $M_w / M_n = 1.055$ [368] (2). Пунктирные линии соответствуют изменению режима складывания. На графике б) буква <i>П</i> соответствует скорости распространения ступеней вправо v_r , буква <i>Л</i> – скорости распространения ступеней влево v_l	
108	Плоскость роста (120) монокристалла ПЭО, вид вдоль цепей полимера. а) результаты молекулярного моделирования с помощью программного пакета <i>Cerius-2</i> (поле <i>Open Force</i>). Жирными линиями показана орторомбическая кристаллическая ячейка ПЭО; б) Схематическое изображение четырех последовательных молекул 1-4 в растущем слое на плоскости {120} в виде эллипсоидов инерции. Стрелками показаны направления главных осей соответствующих каждой молекуле тензоров инерции	289
109	Схематическое изображение объектов исследования различной топологии: линейной (а-г), разветвленной (д-з) и дендритной (и-н)	295
110	Элементарная ячейка низкотемпературной кристаллической фазы в соединении XXXIV – сечение плоскостью <i>ab</i> (а) и вид вдоль длинных осей ароматических фрагментов (б)	297
111	Картины рентгеновского рассеяния в больших углах для образцов XXXVII (1), XXXVIII (2), XL (3), XLI (4). Для лучшей визуализации кривые сдвинуты друг относительно друга по оси <i>Oy</i> . Представлена также кривая рентгеновского рассеяния для политиофена [400].	300
112	Картины малоуглового рентгеновского рассеяния (а-в) и температурные зависимости межплоскостных расстояний, соответствующих обозначенным рефлекса (г-е) для образцов XXXVII (а, г), XXXVIII (б, д), XLI (в, е). Для лучшей визуализации кривые сдвинуты друг относительно друга по оси <i>Oy</i> . При обозначении температуры буква <i>n</i> соответствует нагреванию образца, буква <i>o</i> – охлаждению	300
113	Картины рентгеновского рассеяния в больших углах для соединений XLIII (1), XLIV (2), XLV (3), XLVI (4), XLVII (5)	309

114	Оптические микрофотографии (а) и атомная силовая микроскопия (б) для пленок соединения XLIII	311
115	Рентгенограммы малоуглового рассеяния образцов соединения XLIII в цикле нагревание до температуры плавления – охлаждение. На вставке – схема строения смектической фазы, формируемой указанным соединением (сверху), и перехода в высокотемпературную смектическую мезофазу	312
116	Рентгенограммы малоуглового рассеяния образцов XLV в цикле нагревание до температуры плавления – охлаждение (а) и строение смектической фазы, формируемой в нем	314
117	Зависимость межслоевого расстояния в смектической фазы карбосилановых дендримеров на основе α - α' -диалкилкватротиофена	315
118	Схема формирования монослоя с образованием химических связей между активированной кремниевой подложкой и молекулами XLVIII	318
119	Кривые рентгеновской рефлектометрии для пленок Ленгмюра-Блоджетт, полученных из растворов соединения XLVIII (концентрация 0.33 г/л) при давлениях 30 мН/м (1) и 40 мН/м (2). Для удобства последняя кривая сдвинута по оси I в логарифмическом масштабе. Лучшее стохастическое приближение показано кривыми красного цвета.	318
120	Молекулярные модели ЛБ-монослоя XLVIII при 30 мН/м (а) и 40 мН/м (б). (в) – распределение электронной плотности вдоль оси z перпендикулярной поверхности подложки	320
121	Двумерная рентгенограмма для пленок соединения XLVIII в скользящих лучах отражения (а), ее радиальный скан (б), и кривая рефлектометрии (в) для пленок квинкветиофенхлорсилана, полученных методом ПВП	321
122	Кривые рентгеновской рефлектометрии для ленгмюровских пленок соединения XXXVII , полученных при поверхностном давлении $\pi=8$ мН/м (1) и 25 мН/м (2)	322

123	Картины рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения для Ленгмюровских пленок исследованного соединения XXXVII , полученных при поверхностном давлении $\pi = 8$ мН/м (а) и 25 мН/м (б). На графике (в) показан скан интенсивности рассеяния вдоль направления q_x . г) и д) – распределение интенсивности вдоль брегговских рефлексов 110 и 200 соответственно	324
124	Структура монослоя соединения XXXVII , полученного методом Ленгмюра-Блоджетт. Проекция <i>ac</i> (а), <i>bc</i> (б) и <i>ab</i> (в). На рис. в) олиготиофеновые фрагменты, выделенные одним цветом, принадлежат одной и той же молекуле	325
125	Картины рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения для ленгмюровских пленок соединения XXXVII , полученных при коллапсе монослоя (а). На графике (б) показан скан интенсивности рассеяния вдоль направления q_{xy}	326
126	Картины малоуглового рентгеновского рассеяния для образца соединения XXXIX при комнатной температуре (1), 80°C (2), 120°C (3) и 160°C (4). На вставке: Картины рентгеновского рассеяния в больших углах при комнатной температуре для образцов XXXIX (1) и XLII (2)	328
127	Картины малоуглового рентгеновского рассеяния для образца соединения XLII при комнатной температуре (1), 100°C (2), 140°C (3), 160°C (4) и 180°C (5)	329
128	Температурная зависимость межслоевого расстояния D_{002} образцов XXXIX (1) и XLII (2)	330
129	Рефлектометрические кривые для пленок XXXIX , полученных методом Ленгмюра-Блоджетт при поверхностном давлении $\pi = 14$ мН/м (1), 24 мН/м (2), 35 мН/м (3). Для удобства визуализации, кривые (2) и (3) сдвинуты вдоль оси Oy . Тонкая черная линия соответствует рассчитанной кривой для реконструкции электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости субстрата	330
130	а) Реконструкция распределения электронной плотности вдоль нормали к поверхности субстрата для пленок XXXIX , полученных методом	332

	Ленгмюра-Блоджетт при поверхностном давлении $\pi = 24$ мН/м. б) Построенная в том же масштабе молекулярная модель слоя	
131	Рефлектометрические кривые для пленок соединения XLII , полученных методом Ленгмюра-Блоджетт при поверхностном давлении $\pi = 14$ мН/м (1) и 35 мН/м (2). Для удобства визуализации, кривые (2) и (3) сдвинуты вдоль оси Oy	333
132	Изотермы сжатия монослоев XLIX на поверхности чистой воды (1) и на поверхности раствора перхлората бария $Ba(ClO_4)_2$ ($c = 1$ мМ)	337
133	УФ- <i>vis</i> спектры монослоев соединения XLIX , полученных на поверхности чистой воды при давлении $\pi = 0$ мН/м (1) и 30 мН/м (2), а также на поверхности раствора перхлората бария $Ba(ClO_4)_2$ ($c = 10$ мМ) при давлении 30 мН/м. На вставке приведено разделение спектра (2) на две компоненты	339
134	Спектры флуоресценции ленгмюровских слоев XLIX , полученных на поверхности чистой воды (а) и на поверхности раствора перхлората бария $Ba(ClO_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (б) в диапазоне давлений $0 \div 25$ мН/м, а также пленок ЛБ, полученных переносом при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м с поверхности деионизованной воды (1) и с поверхности раствора перхлората бария ($c = 1$ мМ). Длина волны источника света 470 нм	340
135	Кривые рентгеновской рефлектометрии для пленок ЛБ соединения XLIX , полученных переносом на кремниевые подложки с поверхности деионизованной воды при поверхностном давлении $\pi = 8$ мН/м (1) и 25 мН/м (2), а также с поверхности раствора перхлората бария $Ba(ClO_4)_2$ ($c = 1$ мМ) при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м (3)	342
136	Распределение электронной плотности вдоль нормали к поверхности подложки, рассчитанные из рефлектометрических кривых пленок ЛБ XLIX , полученных переносом на кремниевые подложки при поверхностном давлении $\pi = 25$ мН/м с поверхности деионизованной воды (а), а также с поверхности раствора перхлората бария $Ba(ClO_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (б). На обоих рисунках показаны также	344

	результаты молекулярного моделирования агрегатов в слое	
137	Модель образования агрегатов в ленгмюровских слоях соединения XLIX на поверхности чистой воды (<i>A, B</i>) и на поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (<i>B, Г, Д</i>)	345
138	а) – Спектры поглощения раствора L в хлороформе при титровании раствором перхлората ртути $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле: 1) – чистый раствор L , 2) – 0.5 экв. Hg^{2+} , 3) – 1.0 экв. Hg^{2+} , 4) – 3.0 экв. Hg^{2+} . б) – изотермы сжатия ленгмюровских монослоев L , сформированных на чистой воде (1), на растворе перхлората бария ($c = 1$ мМ) (2), и на растворе перхлората ртути ($c = 0.25$ мМ) (3). Точки, в которых производили рефлектометрические измерения, отмечены пустыми кружками для исходной субфазы, и закрашенными – после введения ионов Hg^{2+} в двухстадийном эксперименте	346
139	УФ- <i>vis</i> спектры поглощения для ленгмюровских слоев L , полученных на поверхности чистой воды (<i>a</i>) и на поверхности раствора перхлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 1$ мМ) (<i>б</i>) в диапазоне давлений $0 \div 25$ мН/м	347
140	УФ- <i>Vis</i> спектры отражения-поглощения (<i>a</i>), кривые рентгеновской рефлектометрии (<i>б</i>) и распределение электронной плотности вдоль директора субстрата (<i>в</i>) для монослоев L , полученных при давлении $\pi = 10$ мН/м на поверхности чистой воды (1), раствора ($c = 1$ мМ) перхлората бария, раствора перхлората ртути ($c = 0.25$ мМ), а также после введения раствора перхлората ртути ($c = 0.25$ мМ) под предварительно сформированный при давлении $\pi = 10$ мН/м монослой на поверхности чистой воды (4) и на поверхности раствора ($c = 1$ мМ) перхлората бария (5). На рис. <i>в</i>) показана также в одном масштабе с вертикальной осью модель сэндвичевых комплексов из двух молекул L , координированных катионом ртути (желтые атомы – сера, темно-синие – азот, красные – кислород, голубые – углерод)	349

Схемы

№ п/п	Название	Страница
1	Общая химическая формула соединения на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(<i>p</i> -илоксибензилокси)бензоата	47
2	Общая схема солей несимметричной (а) и симметричной (б) бензолсульфоновой кислоты	49
3	Структура производных симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты, в которых фокальная группа связана дендроном ковалентно, а также соединений с ненасыщенными алифатическими окончаниями.	51
4	Соединение XXX : [7]-гетерогелицен с длинными алифатическими окончаниями	51
5	α, α' -диалкилкватротиофены с линейными (XXXIV , XXXV) и разветвленными (XXXVI), их димеры (XXXVII , XXXVIII), а также частично фторированный димер (XXXIX)	52
6	Тетрамеры на основе α, α' -диалкилкватротиофена с линейными (XL), разветвлёнными (XLI) и частично фторированными (XLII) окончаниями	52
7	Общая формула карбосилановых дендримеров на основе α, α' -диалкилкватротиофена. В настоящей работе $m = 4$; $k = 10$; $n \in [0, 1, 3, 5]$.	53
8	Линейное соединение на основе α, α' -диалкилвинкветиофена – XLVIII	53
9	Гемицианиновые красители с длинными алифатическими заместителя	54

Таблицы

№ п/п	Название	Страница
1	Молекулярные характеристики, теплофизические свойства и структурные параметры полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их модельных соединений	48
2	Исследованные соли несимметричной и симметричной бензолсульфоновой кислоты	50
3	Химическая структура исследованных дендримеров на основе α, α' -диалкилкватротиофена	53
4	Структурные и теплофизические характеристики процесса изотропизации в полиметакрилатах с объемными боковыми секторообразными заместителями и их модельных соединениях	112
5	Межплоскостные расстояния и расположение на малоугловых рентгенограммах рефлексов трехмерно упорядоченной фазы в соединении VIII	118
6	Геометрические характеристики частиц растворов низкой и высокой молекулярной массы соединения IV (H12-ABG-0EO-PMA)	143
7	Характерные размеры монодендронов, определенные теоретически и экспериментально для ленгмюровских монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт соединений XVIII , XXIII и XXIV	202
8	Возможные комбинации знака фаз и нормированные значения четвертого момента РЭП для малоуглового рентгеновского рассеяния соединения XXXIX	210
9	Фазовое поведение исследованных соединений на основе бензолсульфоновой кислоты с	216

	массивными фокальными ароматическими группами	
10	Параметры кристаллической решетки и межцепные расстояния для изученных полимеров	264
11	Структурные параметры и фазовое поведение исследованных производных α - α' -диалкилкватротиофена	297
12	Эффективность упаковки кватротиофеновых блоков и подвижность носителей зарядов	301
13	Основные структурные и электрофизические параметры исследованных дендримеров на основе α - α' -диалкилкватротиофена	310
14	Наблюдаемые рефлексы и параметры кристаллической решетки для тонких пленок, блочного состояния соединения XXXVII , а также для политиофена	323

Формулы

№п/п	Стр.
1	24
2	57
3	58
4	63
5	64
6	64
7	65
8	65
9	65
10	66
11	67
12	68
13	68
14	68
15	68
16	69
17	69
18	69
19	70

№п/п	Стр.
20	70
21	70
22	71
23	71
24	71
25	72
26	72
27	72
28	73
29	73
30	73
31	74
32	74
33	74
34	75
35	75
36	75
37	75
38	76

№п/п	Стр.
39	76
40	76
41	77
42	77
43	77
44	77
45	78
46	78
47	78
48	79
49	79
50	79
51	79
52	81
53	82
54	82
55	82
56	82
57	82

№п/п	Стр.
58	83
59	83
60	83
61	84
62	84
63	84
64	84
65	85
66	85
67	86
68	87
69	87
70	88
71	88
72	66
73	88
74	89
75	89
76	89

77	89
78	89
79	90
80	90
81	90
82	90
83	90
84	91
85	91
86	91
87	92
88	92
89	92
90	92
91	93
92	93

93	93
94	93
95	94
96	94
97	94
98	111
99	126
100	126
101	126
102	127
103	127
104	127
105	127
106	128
107	128
108	128

109	134
110	135
111	135
112	144
113	145
114	234
115	243
116	244
117	247
118	247
119	247
120	249
121	265
122	266
123	266
124	266

125	267
126	267
127	267
128	268
129	268
130	268
131	269
132	269
133	269
134	270
135	270
136	271
137	271
138	272
139	272
140	277
141	306
142	324