

Член-корреспондент АН СССР Б. К. ВАЙНШТЕЙН, Е. А. КОСТЕРИН,
И. Г. ЧИСТЯКОВ

ЦИЛИНДРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ ДЛЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

При обработке данных дифракционного эксперимента прямую информацию об атомной структуре дает функция межатомных расстояний. Ее симметрия соответствует симметрии исследуемого объекта. Так, для жидкостей вследствие статистически хаотической ориентации молекул эта функция имеет сферическую симметрию ⁽¹⁾, для кристаллов же, наоборот, эта функция трижды периодична и все ее пики «закреплены» в

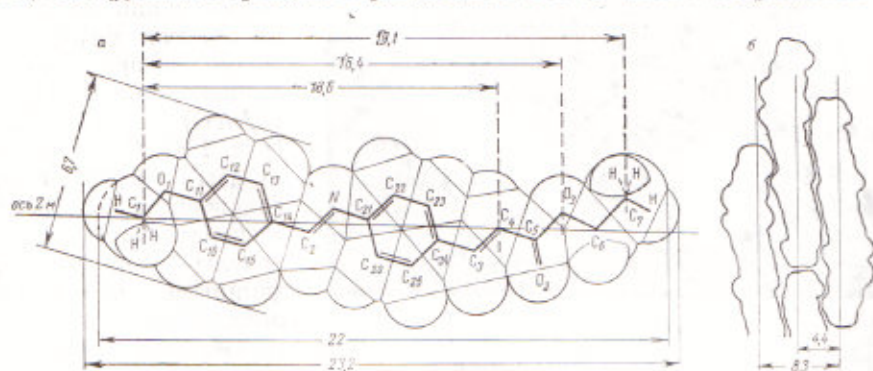


Рис. 1. а — модель молекулы этилового эфира *n*-азеламинакоричной кислоты, б — наиболее вероятные касания молекул в структуре нематической мезофазы; размеры даны в ангстремах

пространстве обратной решетки в соответствии с векторами межатомных расстояний ⁽²⁾. Промежуточным случаем являются системы со статистической цилиндрической симметрией, например, ориентированные агрегаты цепных молекул ^(3, 4). К таким системам относятся и ориентированные жидкие кристаллы ⁽⁵⁾. Примем ось текстуры ориентированного жидкого кристалла за ось *z*, она является (статистически) поворотной осью симметрии бесконечного порядка ∞. Все имеющиеся в такой системе межатомные векторы вследствие цилиндрической симметрии «закручены» вокруг этой оси. Поэтому каждый пик такой функции характеризуется двумя цилиндрическими координатами *r*, *z*.

Цилиндрически-симметричная функция межатомных расстояний (ц.ф.) имеет вид ^(3, 4)

$$Q(r, z) = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty |F(R, Z)|^2 I_0(2\pi r R) \cos(2\pi z Z) 2\pi R dR dZ. \quad (1)$$

Здесь *r*, *z* — координаты в пространстве функции межатомных расстояний; *R*, *Z* — в обратном пространстве.

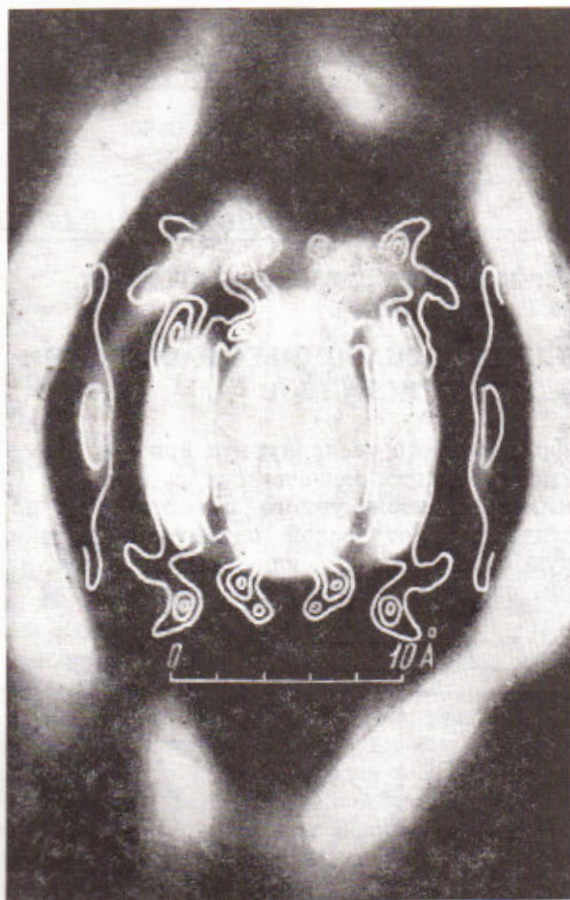


Рис. 2. Сравнение расчетной функции $Q(r, z)$ с оптическим синтезом Фурье

l' с $2\pi\Delta Z = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Далее (1) разбивается на серию трансформант Фурье — Бесселя $Q_{l'}(r)$ для каждой слоевой l' в виде

$$Q_{l'}(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} i_{l'}(R) I_0(2\pi r R) R dR. \quad (2)$$

Строя для каждого r (через $\Delta r = 0,4 \text{ \AA}$) одномерные ряды Фурье по косинусам $Q_i(r, z)$ ($r_i = 0; 0,4; 0,8; 1,2; \dots \text{ \AA}$) по формуле

$$Q(r, z) = 2 \int Q_{l'}(r) \cos(zZ) dZ, \quad (3)$$

мы получили полную картину двумерной функции межмолекулярных расстояний в цилиндрических координатах (рис. 3, см. также рис. 2). Следует заметить, что при необходимом для расчетов делении оси Z на «слоевые» l' , рассчитываемые косинус-трансформанты (3) являются периодическими с периодом $2\pi/\Delta Z$ и в нашем случае независимой областью функции $Q(r, z)$ по z , содержащей структурную информацию, являются значения $z < 10,5 \text{ \AA}$. Заштрихованные области на рис. 3 обозначают очень высокие значения функции превосходящие незаштрихованные в несколько сот раз. Высоты пиков кривых, характеризующих сечения ц. ф. по осям r и z , очень быстро затухают. Кривая $Q_0(r, 0)$, дающая межмолекулярные расстояния в базисной плоскости текстуры, имеет максимумы: 0,8; 4,4; 8,6 \AA . Они, за исключением 0,8 \AA , относятся к межмолекулярным расстояниям.

Отдельно была построена функция $Q_0(z, 0)$ с интервалом $2\pi\Delta Z = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, выявившая максимумы $Q_0(z, 0)$ до 31,4 \AA . Имми оказались 1,2; 4,0; 7,8;

Для изучения структуры жидких кристаллов ранее использовались одномерные сечения этой функции, полученные обращением Фурье интенсивности вдоль экватора и меридиана рентгенограммы (^{1, 2}). Это функция цилиндрического распределения атомов на базисную плоскость и функция линейного распределения атомов вдоль оси текстуры.

В настоящей работе впервые использовалась вся совокупность интенсивностей $|F(R, Z)|^2$ и была построена полная функция (1). Объектом исследования явилась нематическая мезофаза этилового эфира *n*-анизаль-аминокоричной кислоты (ЭААК) ($C_{19}H_{19}NO_5$) (рис. 1 а). Ориентация мезофазы осуществлялась наложением внешнего электрического поля. Молекулы ориентируются длинными осями вдоль поля.

Обратное пространство рентгенограммы условно разбивалось на «слоевые»

10,5; 13,6; 16,4; 19,1; 21,9 Å и ярко выраженный максимум 25,4 Å. Далее кривая затухает, указывая на отсутствие каких-либо межатомных расстояний в направлении z . Все отмеченные максимумы хорошо интерпретируются внутримолекулярными расстояниями. Сильный же максимум 25,4 Å может быть только межмолекулярным, он отражает расстояние до соседней молекулы в направлении оси z .

Остальные межатомные вектора распределены на диаграмме $Q(r, z)$ (рис. 3) на площади трех областей, простирающихся параллельно оси z . Они имеют радиальные составляющие и образуют угол с осью текстуры. Максимумы первой области с пиками 4,8 (A_1); 5,6 (A_2); 7,3 (A_3) и 8,2 Å (A_4) обусловлены межатомными расстояниями в молекуле ЭААК.

Чтобы выяснить это,

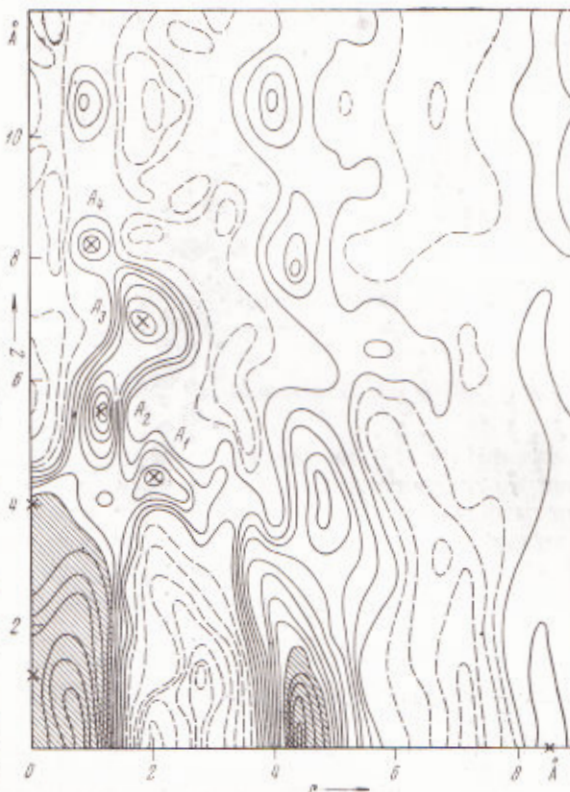


Рис. 3. Двумерная цилиндрическая функция межатомных расстояний $Q(r, z)$ для нематического жидкого кристалла ЭААК

была построена «самосвертка» молекулы $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, дающая веса и вектора межатомных внутримолекулярных пиков, используя методику векторного сдвига (*). Если взять точечное распределение атомов $\rho(\mathbf{r})$ молекулы ЭААК (рис. 4 а) и поочередно совместить его с таким же, но преобразованным операцией инверсии, $\rho^*(\mathbf{r})$ (рис. 4 б), то полученная система

пиков $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ (рис. 4 в) есть функция межатомных расстояний (*), дающая все расстояния между центрами атомов в молекуле. Различному весу

пиков картины $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ соответствуют кружки различных диаметров. Чтобы

сравнить $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ (рис. 4 в) с цилиндрической функцией $Q(r, z)$, первую требуется «закрутить» вокруг оси z , придав ей цилиндрическую симметрию, в результате чего она как бы отражается относительно осей r и z , и далее «размыть» согласно наклонам оси текстуры. Мы видим (рис. 4 г),

что максимумы функции $\bar{\rho}$ хорошо совпадают с частью максимумов функции $Q(r, z)$. Эта как раз максимумы A_1, A_2, A_3, A_4 первой области с r около 2 Å. Так, например, максимум A_1 (4,8 Å) обусловлен атомными группировками типа $C_{24} - C_3 = C_4 - C_5 - O_3$, образующими цепочку из четырех единичных связей атомов, расположенных под углом 120°. К таким группировкам можно отнести группировки атомов «хвоста» молекулы и аналогичные группировки по всей молекуле.

Форма второй и третьей областей функции $Q(r, z)$ и характер расположения максимумов на них в общих чертах напоминают первую область, но со значительно большей размытостью пиков в направлении z . Эти области представляют системы межмолекулярных межатомных векторов,

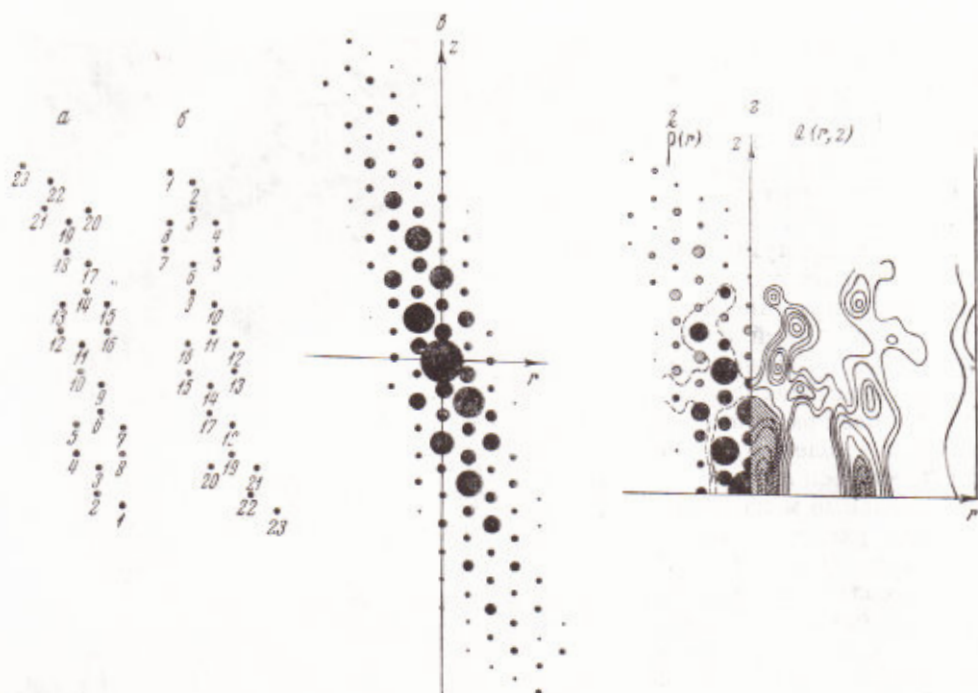


Рис. 4. а — точечная система атомов $\rho(r)$ молекул ЭААК, б — инвертированная система $\rho^*(r) = \rho(-r)$, в — функция самосвертки $\tilde{\rho}^2(r)$ молекулы, г — сравнение функции $\tilde{\rho}^2(r)$ с максимумами расчетной функции $Q(r, z)$

т. е. расстояний, характеризующих расположение соседних молекул, ориентированных длинными осями параллельно самим себе и оси текстуры. Наличие их показывает, что и в нематической мезофазе, в которой обычно полагают равноценность всех сдвигов соседних молекул вдоль их длинных осей (⁴⁻⁶), есть некоторая корреляция в таких сдвигах и функция $\tau(z)$, их описывающая, имеет максимумы.

Цилиндрическая функция (1) была получена также методом оптической дифракции от маски-рентгенограммы (рис. 2) (⁷). При сравнении расчетной и моделированной оптически $Q(r, z)$ в области расчета обнаруживается удовлетворительное совпадение, но оптическая картина захватывает большую область, хотя и дает меньше деталей.

Характерные контакты молекул в структуре нематического жидкого кристалла ЭААК, найденные с использованием данных функции $Q(r, z)$, ее одномерных сечений и функции самосвертки показаны на рис. 1 б. Основные нарушения упаковки, как это будет показано в другом месте оптическим моделированием с учетом рассчитанных параметров разупорядоченности молекул, связаны со сдвигом молекул в направлении оси z текстуры, расстройкой базисной плоскости и наклонами молекул, являющимися статистическими характеристиками нематической мезофазы (⁴⁻⁶).

Институт кристаллографии

Академии наук СССР

Москва

Поступило

19 I 1971

Ивановский государственный медицинский институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Е. Warren, N. S. Gingrich, Phys. Rev., 46, 368 (1934). ² A. L. Patterson, Zs. Kristallogr., 90, 517 (1935). ³ С. Н. MacGillavry, E. M. Bruins, Acta crystallogr., 1, 156 (1948). ⁴ Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд. АН СССР, 1963. ⁵ И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, «Наука», 1966. ⁶ Б. К. Вайнштейн, И. Г. Чистяков, ДАН, 153, 326 (1963). ⁷ Б. К. Вайнштейн, И. Г. Чистяков и др., Кристаллография, 16, в. 4 (1971).