

УДК 532.783

Грідякіна О. В.¹, к.ф.-м.н.,
Білоус О. І.², д.ф.-м.н., доц.,
Свечнікова О. С.³, к.ф.-м.н., с.н.с.

Структура мезофаз і мезоморфних стекл металканоатів

^{1,2}Національний авіаційний університет, 03058,
м. Київ, просп. Космонавта Комарова, 1,
e-mail: ¹morhin@ukr.net,
²bilous2013@gmail.com,
³Київський національний університет імені Тараса
Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

O. V. Gridyakina¹, PhD.,
O. I. Bilous², Dr. Sci.,
O.S. Svechnikova³, PhD, Sen. Sci. Res.

Structure of mesophases and mesomorphic glasses of metalalkanoates

^{1,2}National Aviation University, 03058, Kyiv,
Kosmonavta Komarova ave. 1,
e-mail: ¹morhin@ukr.net,
²bilous2013@gmail.com,
³Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13

Встановлено структуру мезофаз та мезоморфних стекл гомологічного ряду алканоатів кобальту. Вперше показано, що двошарове пакування молекул (катіон-аніонний прошарок між шарами алканоатних ланцюгів), властиве смектичній А фазі, зберігається і в склоподібному стані при кімнатній температурі.

Ключові слова: іонні термотропні рідкі кристали, алканоати кобальту, мезоморфні стекла, малокутове розсіювання рентгенівських променів.

The structure of the mesophases and mesomorphic glasses of cobalt alkanoates homologous series was obtained. Smectic structure of the studied materials was confirmed using X-ray small angle scattering method. Using this powerful technique, smectic bilayer spacing (in other words, interlayer smectic distance) and its temperature dependence were measured for all studied materials. Typical temperature dependence of the bilayer spacing was obtained: under heating the value of bilayer spacing slightly decreases until phase transition temperature and then decreases sharply. After that, liquid crystals were cooled and values of bilayer spacing preserved the same as at mesophase temperature. It means that under cooling liquid crystalline smectic structure was "frozen" into vitrified state. Such a behavior of the dependence bilayer spacing versus temperature confirms both smectic structure of the studied materials and mesomorphic glass formation which takes place under cooling from liquid crystalline state until room temperature. Also, the model of bilayer allocation of the molecules in the crystal, mesophase and in the vitreous state was proposed.

Key Words: ionic thermotropic liquid crystals, mesomorphic glasses, cobalt alkanoates, method of X-ray small-angle scattering.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф., академік НАН України Булавін Л.А.

Вступ

Пошук та дослідження нових матеріалів, перспективних для розробки і створення пристроїв збереження та обробки інформації, є одним з важливих напрямків розвитку сучасної науки. У зв'язку з цим останнім часом велику увагу приділяють дослідженням нетрадиційних класів рідких кристалів (РК). Незвичайні властивості цих матеріалів відкривають нові можливості для найрізноманітніших практичних застосувань. Велике значення має температура плавлення та інтервал існування мезофаз – оскільки для практичного застосування потрібні РК матеріали з низькими температурами

плавлення, які здатні існувати за кімнатної температури у стані РК скла. Солі алканових кислот $C_nH_{2n+1}COOM$ утворюють під час плавлення термотропні іонні рідкі кристали (ТІРК), яким притаманна висока власна іонна провідність, широкий інтервал існування мезофаз, висока термостабільність і здатність до склоутворення [1]. Проте їх використання як нових функціональних матеріалів часто обмежується високими температурами плавлення [1-2]. Зменшення температури плавлення спостерігають для багатокомпонентних РК систем, до складу яких входять дві, три і більше індивідуальних сполуки приблизно однакової хімічної природи.

Методи та об'єкти дослідження

Для встановлення характеру впорядкування молекул, а також його зміни при фазових перетвореннях нами методом малокутового розсіювання рентгенівських променів було проведено дослідження октаноату кобальту $(C_7H_{15}COO^-)_2Co^{2+}$ ($T_{nl} = 93^\circ C$, $T_{np} \approx 164^\circ C$), деканоату кобальту $(C_9H_{19}COO^-)_2Co^{2+}$ ($T_{nl} = 82^\circ C$, $T_{np} > 300^\circ C$) та свинцю $(C_9H_{19}COO^-)_2Pb^{2+}$ ($T_{nl} = 87^\circ C$, $T_{np} = 114^\circ C$), бінарної суміші $Pb^{2+}, Co^{2+} | (C_9H_{19}COO^-)_2$ (відповідно 60 : 40 мол.%; $T_{nl} = 83^\circ C$, $T_{np} = 92^\circ C$), а також лаурату кобальту $(C_{11}H_{21}COO^-)_2Co^{2+}$ ($T_{nl} = 88^\circ C$, $T_{np} > 300^\circ C$).

Вимірювання проводились на малокутовому дифрактометрі з щільною колімаційною системою. Використовувалось монохроматизоване $CuK\alpha$ - випромінювання рентгенівської трубки потужністю 1,2 кВ, монохроматор – нікелева фольга, розмір сфокусованої плями 0,4x8 мм. Діапазон вимірювання кутів 2θ – від 0.1° до 20° , роздільна здатність колімаційної системи становила 0.02° . Температура вимірювалась за допомогою термопар мідь-константан, з точністю $0.2^\circ C$. Вимірювання проводили як у напрямі зростання температури, так і у напрямі її зменшення.

Результати та обговорення

Дослідження сполуки деканоату свинцю засвідчило, що в кристалічному стані в температурному інтервалі ($30-80^\circ C$) в області кута $2\theta \approx 2,85^\circ$ спостерігається інтенсивний дифракційний максимум (рис. 1). Розрахована за формулою Вульфа-Брегга $2d \sin \theta = m\lambda$ ($m = 1$) періодичність у всьому вказаному температурному інтервалі фактично не змінюється і становить $d_{крст} \sim 31 \text{ \AA}$. За температури близької до $\sim 86^\circ C$ зафіксовано зменшення періодичності на $\Delta d \sim 1,5 \text{ \AA}$ (рис. 2А), яке можна пояснити переходом до іншої поліморфної кристалічної модифікації з характерним для мезогенних кристалів розупорядкуванням алкільних ланцюгів молекул [1, 3-4].

За температури $\sim 94^\circ C$ відбувається різке скорочення періодичності до $d_{мезоф} \sim 23 \text{ \AA}$ (рис. 2А), при цьому характер рентгенограми свідчить (рис. 1, крива 1), що навіть для неорієнтованого РК зразка спостерігається досить інтенсивний і вузький дифракційний максимум,

який є типовим для смектика А, і який вказує на досить якісне міжшарове впорядкування молекул.

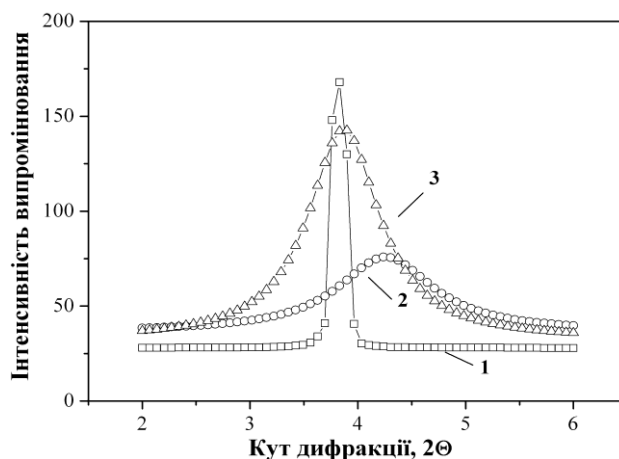


Рис. 1. Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів в мезофазі від кута 2θ для зрізу деканоату свинцю ($102^\circ C$) – крива 1, для деканату кобальту ($85^\circ C$) – крива 2, для бінарної суміші ($88^\circ C$) (60:40 мол. %) – крива 3.

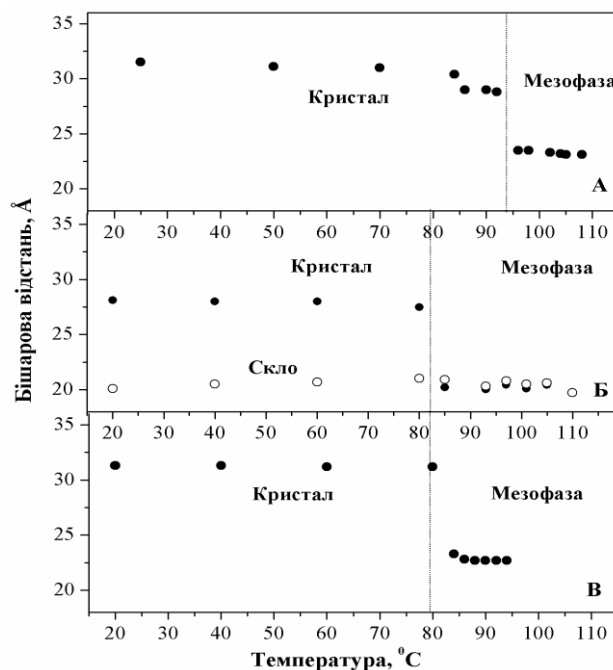


Рис. 2. Температурна залежність міжшарової періодичності полікристалічних зразків (● – нагрівання, ○ – охолодження): А – деканоат свинцю; Б – деканоат кобальту; В – бінарна суміш (60:40 мол. %).

Це підтверджується тим фактом, що розрахована за формулою Дебая-Шеррера $\zeta_{II} = \lambda / \beta \cos \theta$ (λ – довжина рентгенівської хвилі, β – ширина дифракційного максимуму на

половині висоти в радіанах, θ – кут дифракції) кореляційна міжшарова довжина становить $\xi_{\parallel} \approx 1000 \text{ \AA}$.

Для з'ясування характеру пакування молекул $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Pb}^{2+}$ в кристалі та у мезофазі ми за допомогою програми молекулярного моделювання CS Chem3D розраховали довжину молекули в найбільш видовженому її стані. При розрахунках враховували іонний радіус свинцю

$r_{\text{іон}}^{\text{Pb}} = 1,19 \text{ \AA}$ [5], а також ван-дер-ваальсівський радіус атомів водню $r_{\text{H}} = 1,2 \text{ \AA}$ [5] кінцевих метильних груп в алкільних ланцюгах молекул. Встановлено, що експериментальний періодичності $d_{\text{кріст}} \sim 31 \text{ \AA}$ може відповідати лише бішарове розміщення видовжених осей молекул $l_{\text{теор}} \sim 31,2 \text{ \AA}$ з їх приблизно перпендикулярною орієнтацією до площини між шарами. Оскільки за оптичними даними (коноскопична картина у вигляді одновісних хрестів) сполука $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Pb}^{2+}$ утворює смектичну мезофазу типу А, то різке зменшення періодичної відстані у мезофазі означає, що при фазовому перетворенні відбувається стрибкоподібне стиснення катіон-аніонних шарів. Величина стиснення $\sim 8 \text{ \AA}$ відповідає взаємному бішаровому проникненню деканоатних “хвостів” молекул приблизно на $\sim 4 \text{ \AA}$.

Зменшення міжшарової відстані при фазовому перетворенні кристал – смектична фаза спостерігають як для термотропних молекулярних [6], так і іонних [7] РК. Таке стиснення пояснюється конформаційною розупорядкованістю алкільних “хвостів” молекул з підвищенням температури, їх взаємопроникненням, а також статистичним нахилом молекул до площини шарів. Проте для іонних термотропних рідких кристалів суттєвим додатковим фактором стиснення є далекодіюча електростатична взаємодія. Вона з одного боку за рахунок відштовхування уздовж шарів їх розрихлює, а з іншого боку у напрямі, перпендикулярному до шарів, завдяки притягання, намагається їх стиснути.

На відміну від $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Pb}^{2+}$ для сполуки $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Co}^{2+}$ в мезофазі спостерігається широкий дифракційний

максимум (рис. 1, крива 2). Розрахована за дифракційним максимумом кореляційна довжина для мезофазі складає лише $\xi_{\parallel} \approx 50 \text{ \AA}$.

Сполука $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Co}^{2+}$ також характеризується бішаровим упорядкуванням молекул як у кристалічному стані, так і в мезофазі (смектик А). Період бішарів складає приблизно $d_{\text{кріст}} \sim 28 \text{ \AA}$ – в кристалі і $d_{\text{мезоф}} \sim 20 \text{ \AA}$ – в мезофазі (рис. 2Б). Величина стиснення ($\sim 8 \text{ \AA}$) при фазовому перетворенні кристал – мезофаза така сама, як і для $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Pb}^{2+}$.

Згідно з розрахунками довжина молекули $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Co}^{2+}$ (іонний радіус кобальту $r_{\text{іон}}^{\text{Co}} = 0,74 \text{ \AA}$ [5]) у найбільш видовженому стані становить $l_{\text{теор}} \sim 30,7 \text{ \AA}$, а в кристалі $d_{\text{кріст}} \sim 28 \text{ \AA}$. Це означає, що у кристалічному стані молекули або не мають максимально анізотричної форми, або їх довгі осі дещо нахилені до міжшарової площини (максимальний кут відхилення від нормалі до площини $\sim 24^\circ$), або те й інше разом. Зазначимо, що кут відхилення $\sim 24^\circ$ не є великим. Зазвичай для класичних молекулярних мезогенних кристалів, що утворюють смектичну А фазу, він може досягати $\sim 50-60^\circ$ [6]. Нахил молекул у кристалічному стані є енергетично вигідним і це узгоджується з принципом найщільнішого пакування молекул за типом горб – западина [8].

Оскільки деканоат кобальту $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Co}^{2+}$ при охолодженні здатний до склоутворення, то було проведено дослідження його склоподібного стану. Для цього вимикали термостат і сліdkували за зміною величини періоду в залежності від температури аж до кімнатної. Потім діставали зразок і перевіряли, що він знаходиться в стані скла.

Як видно з рис. 2Б, величина періоду при охолодженні практично не змінюється і приблизно дорівнює $d_{\text{скло}} \sim 21 \text{ \AA}$. Кореляційна довжина за кімнатної температури в стані скла така сама, як і в мезофазі ($\xi_{\parallel} \approx 50 \text{ \AA}$). Це означає, що характер бішарового впорядкування молекул в смектику А і в склі однаковий, тобто маємо смектичне скло. Цей стан речовини стабільний і зберігається довгий час – до кількох місяців.

Малокутове рентгенівське дослідження двокомпонентної системи $\text{Pb}^{2+}, \text{Co}^{2+} | (\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2$ з вміщенням 40 мол. % $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Co}^{2+}$ показало, що дифракційна картина (рис. 1, крива 3) для мезофазі є близькою до індивідуальної сполуки $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Pb}^{2+}$. Кореляційна довжина смектичного впорядкування для бінарної системи дорівнює $\xi_{\parallel} \approx 200 \text{ \AA}$, при цьому періоди бішарів у кристалічному стані ($d_{\text{крис}} \sim 31 \text{ \AA}$) і в смектичній А мезофазі ($d_{\text{мезоф}} \sim 23 \text{ \AA}$) (рис. 2В) збігаються з аналогічними величинами індивідуальної сполуки $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Pb}^{2+}$.

Отже, проведені дослідження бінарної системи показало, що дифракційна картина має характеристики обох індивідуальних сполук, що входять до її складу, при цьому сполука $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Pb}^{2+}$ виконує роль орієнтуючої матриці. Зокрема, кореляційна довжина в бінарній системі збільшилася в чотири рази в порівнянні з індивідуальною сполукою $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Co}^{2+}$. Це свідчить про якісніше впорядкування смектичних бішарів у бінарній системі, ніж в $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-)_2\text{Co}^{2+}$. Однак слід зазначити, що для бінарної системи температура плавлення залишилася високою ($\sim 82^\circ\text{C}$). Окрім цього, як власно і деканоат свинцю, вона не здатна до склоутворення, що суттєво обмежує її використання.

Здатність до склоутворення проявляє сполука лаурату $(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{COO}^-)_2\text{Co}^{2+}$ кобальту. На дифрактограмі досліджуваного зразка в інтервалі температур від кімнатної до $\sim 82^\circ\text{C}$ спостерігається чіткий інтенсивний дифракційний максимум від кристалу (рис. 3, крива 1). Його кутові положення свідчить, що при нагріванні бішарова відстань у кристалі зменшується від $d_{\text{крис}} \sim 36 \text{ \AA}$ (за розрахунками $l_{\text{теор}} \sim 35,8 \text{ \AA}$) до $d_{\text{крис}} \sim 33 \text{ \AA}$ (рис. 4). Це характерно для більшості РК сполук, особливо тих, що мають довгі алкільні ланцюги [1, 6], і пов'язано з їх розупорядкуванням з підвищенням температури. Перехід у мезофазу (рис. 3, крива 2) супроводжується різким скороченням бішарової періодичності $d_{\text{мезоф}} \sim 21 \text{ \AA}$, яка в мезофазі практично не змінюється аж до $170 - 180^\circ\text{C}$

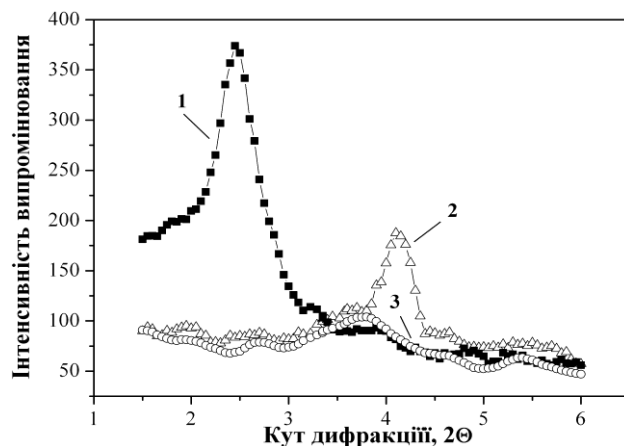


Рис.3 Рентгенівські дифрактограми зразка лаурату кобальту в кристалічному (крива 1), мезоморфному (крива 2) та склоподібному (крива 3) станах.

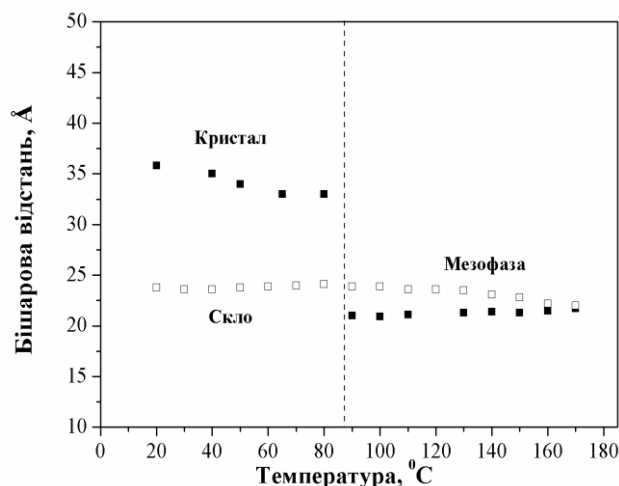


Рис. 4. Температурна залежність бішарової відстані при нагріванні та охолодженні зразка лаурату кобальту. ■ – відповідає вимірюванням при нагріванні, □ – при охолодженні.

(рис. 4). Величина скорочення найбільша з досліджених сполук і становить $\sim (12 - 15) \text{ \AA}$, що також притаманно саме для РК сполук з найдовшими алкільними ланцюгами [1, 6].

При охолодженні зразка утворюється склоподібний стан (рис. 3, крива 3) з величиною $d_{\text{скло}} \sim 23 \text{ \AA}$, близькою до її значення в смектичній А мезофазі (рис. 4). Кореляційна довжина в мезофазі $\xi_{\parallel} \approx 220 \text{ \AA}$ помітно більша ніж у склі $\xi_{\parallel} \approx 130 \text{ \AA}$, що свідчить про меншу впорядкованість у склоподібному стані, проте цей стан є стабільним і довготривалим за кімнатної температури.

Малокутові рентгенівські дослідження октаноату $(C_7H_{15}COO^-)_2Co^{2+}$ кобальту засвідчили, що кристал, смектична А фаза та смектичне скло також мають бішаровий характер пакування молекул. На дифрактограмі від кристалу спостерігається дифракційний максимум, інтенсивність якого при переході в мезофазу та у стан скла зменшується (рис. 5).

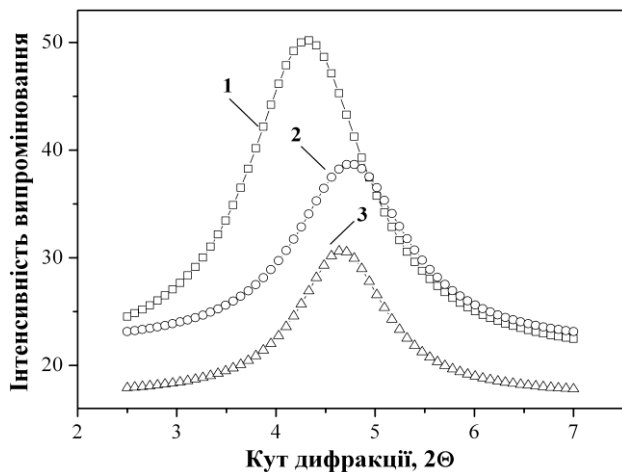


Рис. 5. Рентгенограма октаноату кобальту в кристалі (крива 1), мезофазі (крива 2) та у склоподібному стані (крива 3).

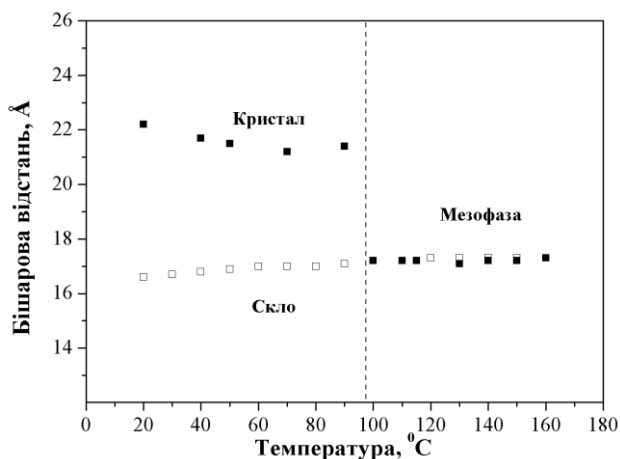


Рис. 6. Температурна залежність бішарової відстані для октаноату кобальту в кристалі, мезофазі та у стані скла:

■ – відповідає вимірюванням при нагріванні,
□ – при охолодженні.

Величина періоду в кристалічному стані $d_{\text{крист}} \sim 21,5 \text{ Å}$ (рис. 6) виявилась помітно меншою за очікувану. За розрахунковими даними у найбільше видовженому стані довжина молекули $(C_7H_{15}COO^-)_2Co^{2+}$ має дорівнювати

$l_{\text{теор}} \sim 25,7 \text{ Å}$. Це означає, що на відміну від гомолога $(C_9H_{19}COO^-)_2Co^{2+}$ в кристалі $(C_7H_{15}COO^-)_2Co^{2+}$ видовжені осі молекул більш нахилені до міжшарової площини (максимальне відхилення від нормалі до площини ($\sim 33^\circ$). При переході з кристалічного стану в смектичну А фазу цей нахил зникає, і одночасно за рахунок взаємного проникнення алкільних ланцюгів молекул відбувається зменшення бішарової періодичності від $d_{\text{крист}} \sim 21,5 \text{ Å}$ – в кристалі до $d_{\text{мезоф}} \sim 17 \text{ Å}$ – у мезофазі. Ураховуючи, що максимальна довжина молекули $l_{\text{теор}} \sim 25,7 \text{ Å}$, а товщина бішару в смектичній А фазі і в склі $\sim 17 \text{ Å}$ (рис. 6), то максимальне взаємне проникнення хвостів молекул приблизно дорівнює $\sim 4,4 \text{ Å}$.

Періодичності в мезофазі та склі (рис. 6), а також кореляційні довжини ($\xi_{\parallel} \approx 65 \text{ Å}$ та $\xi_{\parallel} \approx 75 \text{ Å}$ відповідно) є близькими. Це дає підстави стверджувати, що мезофаза і скло мають ідентичний характер упорядкування молекул.

Висновки

Малокутові рентгенівські дослідження ТІРК показали, що при фазовому переході з кристалічного стану в мезофазу відбувається різке скорочення міжшарової періодичності, яке зберігається і в склоподібному стані аж до кімнатної температури. Таке стрибкоподібне стиснення смектичних шарів зумовлено конформаційною неупорядкованістю алкільних ланцюгів молекул та далекодіючою електростатичною взаємодією.

Побудовано модель бішарового розміщення молекул в кристалі, мезофазі та в склоподібному стані. Для мезофазі і скла характерною особливістю впорядкування є міжшарове взаємопроникнення розупорядкованих алкільних ланцюгів молекул на $\sim (4-7) \text{ Å}$. Величини кореляційних довжин у склоподібному стані свідчать, що скло має смектичну структуру з чіткою орієнтацією видовжених осей молекул в межах від двох до шести бішарових відстаней.

Список використаних джерел

1. Мирная Т. А. Жидкокристаллическое состояние солевых расплавов с органическими ионами / Т. А. Мирная, В. Д. Присяжный, В. А. Щербаков // Успехи химии. – 1989. – №9. – С. 1429-1450.
2. Гарбовський Ю. А. Транспортні та нелінійно-оптичні властивості композитів на основі іонних рідких кристалів метал-алканоатів : дис. канд. фіз.-мат. наук : 01.04.15 / Гарбовський Юрій Анатолійович – Київ, 2007. – 114 с.
3. Demus D. Textures of liquid crystals / D. Demus, L. Richter. – Leipzig: Dt.Verl.für Grundstoff-industrie, 1980. – 471 p.
4. Mirnaya T. A. Liquid crystals in binary systems of lead decanoate with zinc or cadmium decanoate / T. A. Mirnaya, L. S. Sudovtsova, G. G. Yaremchuk // Zeitschrift für Naturforschung. – 2000. – V. 55a. – P. 899-901.
5. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии / С. С. Бацанов. – М.: Стандарты, 1986. – 240 с.
6. Зоркий П. М. Структурные исследования жидких кристаллов / П. М. Зоркий, Т. В. Тимофеев, А. П. Полищук // Успехи химии. – 1989. – №12. – С. 1971-2010.
7. Lindau J. Thermisches Phasenverhalten von Thallium(I) salzen aliphatischer Karbonsäuren / J. Lindau, S. Diele, H. Kreger, H.-D. Dorfler // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1981. – №5. – P. 775-784.
8. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – М.: Наука, 1970. – 424 с.

References

1. MIRNAYA, T., PRISYAZHNYJ, V. & SHHERBAKOV, V. (1989) Liquid crystalline state of salt melts with organic ions. *Uspehi himii*. 58 (9). p. 1429-1450.
2. Garbovsky, Yu. A. (2007), "Transport and nonlinear-optical properties of composites based on ionic liquid crystal of metal alkanoates", Ph.D. Thesis, Physics of molecular and liquid crystals, Institute of physics, Kyiv, UA.
3. DEMUS, D. and RICHTER, L. (1980) *Textures of liquid crystals*. Leipzig: Dt.Verl.für Grundstoff-industrie.
4. MIRNAYA, T., SUDOVTSOVA, L. & YAREMCHUK, G. (2000) Liquid crystals in binary systems of lead decanoate with zinc or cadmium decanoate. *Zeitschrift für Naturforschung*. 55(a). p. 899-901.
5. BATSANOV, C. (1986) *Experimental fundamentals of structural chemistry*. Moskva: Standarts.
6. ZORKIJ, P., TIMOFEEV, T. & POLISHCHUK, A. (1989) Structural studies of liquid crystals. *Uspehi himii*. 58 (12). p. 1971-2010.
7. LINDAU, J., DIELE, S., KREGER, H. & DORFLER, H.-D. (1981) Thermisches Phasenverhalten von Thallium(I) salzen aliphatischer Karbonsäuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 5. p.775-784.
8. KITAigorodskij, A. (1970) *Molecular crystals*. Moskva: Nauka.

Надійшла до редколегії 22.03.18