

УДК 541.251

С.М. ЯЙЛОЯН, **А.Ц. САРКИСЯН**, Л.С. БЕЖАНОВА, З.В. БАГДАСАРЯН,
К.К. ВАРДАНЯН, Э.Б. АБРАМЯН**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ 4-*n*-АЛКИЛ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ НА ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Используя способ разбиения термодинамических свойств жидкокристаллической системы на меж- и внутримолекулярные инкременты, методом Монте-Карло и атом-атомных потенциалов исследована взаимосвязь особенностей молекулярного строения с некоторыми теплофизическими свойствами гомологического ряда *n*ЦБ с $n = 5 \div 10$. Установлена явно выраженная четно-нечетная корреляция между межмолекулярной частью внутренней конфигурационной энергии $U^{\text{меж}}$, теплоемкости $C_V^{\text{меж}}$ и анизотропией геометрической формы ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$) молекул *n*ЦБ. Показано, что определенную ответственность за проявление четно-нечетного эффекта некоторых физико-химических свойств *n*ЦБ несут внутренние степени свободы. Показано, в частности, что основной вклад в величину теплоемкости C_V , вносит колебательное движение.

Как известно, алкильной цепи молекул жидких кристаллов (ЖК) принадлежит одна из основных функций, определяющих тип мезофазы и температурную область ее существования [1]. При увеличении номера гомолога, т.е. числа атомов углерода в алкильной цепи, обнаруживается периодическое изменение как температуры фазовых переходов (из кристаллического состояния к мезофазе и из мезоморфного состояния к изотропной жидкости), так и ряда других свойств (например, параметра порядка, приращения удельной теплоемкости, энтропии превращения, вязкости и т.д.), получившее название четно-нечетного эффекта. Следует отметить, что современная молекулярно-статистическая теория нематической фазы [2, 3] хорошо описывает четно-нечетный эффект изменения некоторых свойств в гомологических рядах. Однако, учитывая чрезвычайную важность всей проблемы, многообразие конкретных структур гомологических рядов ЖК, тонкий баланс вкладов в межмолекулярное взаимодействие от различных факторов, нарушение которого влечет за собой серьезные изменения в физико-химических свойствах, представляют интерес попытки прояснить ситуацию и в других аспектах.

В данной работе проведено исследование структурных и некоторых теплофизических свойств гомологического ряда цианобифенилов (*n*ЦБ) с $n = 5 \div 10$ (рис. 1),

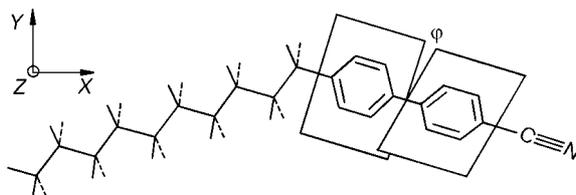


Рис 1. Строение молекулы 10ЦБ

Рис. 2. Зависимость температуры фазовых переходов от числа атомов углерода n в алкильной цепи n ЦБ:

- — переход из мезоморфного состояния к изотропной жидкости ($n = 1 - 5 \rightarrow N - I$; $n = 6 \rightarrow S_A - I$), \circ — переход из кристаллического состояния к мезофазе ($n = 1 - 3 \rightarrow K - N$; $n = 4 - 6 \rightarrow K - S_A$). Температуры фазовых переходов взяты из [1, 4, 5]

и на основе этого сделаны предположения относительно факторов, ответственных за проявление четно-нечетного эффекта. Температуры фазовых переходов этих соединений между кристаллической (K), A -сметической (S_A), нематической (N) и изотропно-жидкостной (I) фазами приведены на рис. 2.

Расчеты межмолекулярной части внутренней конфигурационной энергии $U^{\text{меж}}$ и теплоемкости $C_V^{\text{меж}}$ проведены методом Монте-Карло (МК) в статистическом NVT -ансамбле [6]. Рассматривалась система из 64 молекул — эллипсоидов вращения, помещенных в основной образец, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда. На гранях накладывались периодические граничные условия, что позволяет резко уменьшить ошибку, связанную с малым числом частиц в основном образце и с влиянием поверхностных эффектов, и изучить по существу бесконечную трансляционно-периодическую систему. Длины осей эллипсоидов в продольном σ_{\parallel} и поперечном σ_{\perp} направлениях выбраны в соответствии с данными о геометрии молекул n ЦБ, полученными на основании известных длин связей и валентных углов отдельных молекулярных фрагментов. Были использованы также данные о конформационном анализе молекул n -цианфенилового эфира n' -гептилбензойной кислоты и $4n$ -октилокси-4'-цианобифенила [7]. Двугранный угол между плоскостями фенильных колец ароматического остова n ЦБ принимали равным 20° в соответствии с данными [8]. Учитывая то обстоятельство, что реальная форма молекул n ЦБ в наиболее низкоэнергетической конформации имеет скорее "бананообразную" форму (см. рис. 1), чем эллипсоида вращения, и, кроме того, обладает заметной дуосностью, так как жесткие ядра образованы бензольными кольцами, имеющими существенно различную ширину ($\sim 5 \text{ \AA}$) и толщину ($\sim 3 \text{ \AA}$), выбор модельного параметра σ_{\perp} проводили исходя из корректного учета "исключенного" молекулой объема.

Взаимодействие между молекулами (эллипсоидами) описывали модифицированным потенциалом Леннарда—Джонса [9]:

$$V_{IJ} = \frac{4\varepsilon}{(\sigma/\sigma_{\perp})^2} [(\sigma/r_{IJ})^{12} - (\sigma/r_{IJ})^6], \quad (1)$$

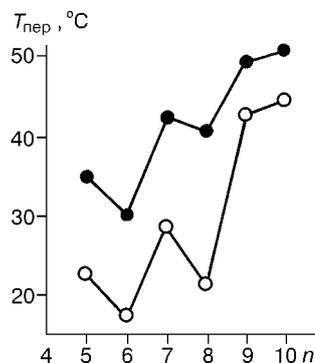
где

$$\varepsilon(\mathbf{u}_I, \mathbf{u}_J) = \varepsilon_0 [1 - \chi^2 (\mathbf{u}_I \cdot \mathbf{u}_J)]^{-1/2}, \quad (2)$$

$$\sigma(\mathbf{u}_I, \mathbf{u}_J, r_{IJ}) = \sigma_{\perp} \left[1 - \frac{1}{2} \chi \left[\frac{\left(\frac{\mathbf{r}_{IJ} \cdot \mathbf{u}_I + \mathbf{r}_{IJ} \cdot \mathbf{u}_J}{r_{IJ}} \right)^2}{1 + \chi(\mathbf{u}_I \cdot \mathbf{u}_J)} + \frac{\left(\frac{\mathbf{r}_{IJ} \cdot \mathbf{u}_I - \mathbf{r}_{IJ} \cdot \mathbf{u}_J}{r_{IJ}} \right)^2}{1 - \chi(\mathbf{u}_I \cdot \mathbf{u}_J)} \right] \right]^{-1/2}, \quad (3)$$

$$\chi = \frac{(\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp})^2 - 1}{(\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp})^2 + 1}, \quad (4)$$

\mathbf{u}_I и \mathbf{u}_J — единичные векторы, направленные вдоль длинных осей эллипсоидов вращения; \mathbf{r}_{IJ} — вектор, соединяющий их центры масс; σ_{\parallel} и σ_{\perp} — оси эллипсоида;



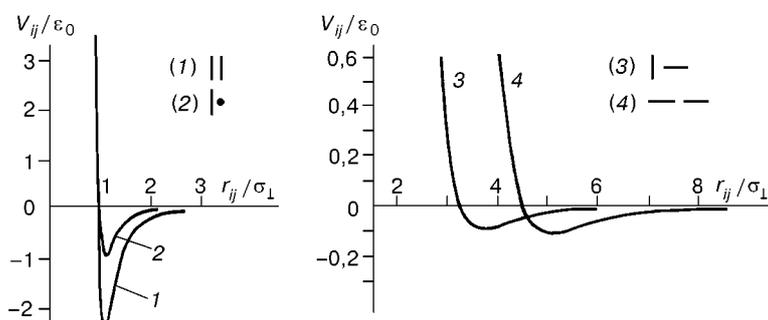


Рис. 3. Кривые потенциальной энергии взаимодействия двух эллипсоидальных частиц (1) для разных относительных ориентаций. Величины осей эллипсоида выбраны в соответствии с данными о геометрии молекулы 8ЦБ: $\sigma_{||} = 19,14 \text{ \AA}$, $\sigma_{\perp} = 4,48 \text{ \AA}$

ϵ_0 — энергетический параметр потенциала. На рис. 3 приведены кривые зависимости энергии взаимодействия двух эллипсоидальных частиц от расстояния между их центрами масс для четырех характерных относительных ориентаций (параллельное расположение в одной плоскости "||", перпендикулярное расположение в одной плоскости "|•", расположение вдоль одной прямой "|—", скрещивающееся положение "|•"). Как видно из рис. 3, потенциал (1), учитывающий как анизотропное "мягкое" отталкивание, так и дисперсионное притяжение, качественно правильно описывает взаимодействие реальных молекул ЖК. При соответствующем подборе необходимых параметров потенциала (1) (табл. 1) оно позволяет достичь также количественного соответствия энергии дисперсионного взаимодействия молекул ЖК и энергии притяжения эллипсоидальных частиц. Из рис. 3 видно также, что для потенциала (1) существенно изменяется как глубина потенциальной ямы, так и расстояние максимального притяжения в зависимости от ориентации взаимодействующих частиц в соответствии с представлениями строгой теории Лифшица—Мак-Лаклана взаимодействия макрообъектов [10].

Результаты расчета для внутренней конфигурационной энергии $U^{\text{меж}}$ и удель-

Т а б л и ц а 1

Значения параметров потенциала Леннарда—Джонса (1) и некоторые константы NVT-ансамбля для nЦБ

nЦБ	$\sigma_{ }, \text{ \AA}$	$\sigma_{\perp}, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$\eta = V_0 N/V$	$\epsilon_0/k_B, \text{ К}$
5ЦБ	15,85	4,48	1,0144	0,409	555,41
6ЦБ	17,09	4,46	0,996	0,405	535,52
7ЦБ	17,90	4,50	0,9777	0,403	534,00
8ЦБ	19,14	4,48	0,9593	0,398	537,30
9ЦБ	19,95	4,51	0,9410	0,395	551,87
10ЦБ	21,19	4,49	0,9226	0,389	532,48

Примечание. ρ — плотность системы [5], η — коэффициент упаковки, V_0 — объем одного эллипсоида вращения, N/V — параметр плотности, V — объем системы, N — число молекул системы, k_B — постоянная Больцмана.

ной теплоемкости $C_V^{\text{меж}}$ представлены на рис. 4, а и рис. 5, а. Несмотря на общий рост значения $U^{\text{меж}}$ с увеличением длины алкильной цепи (см. рис. 4, а), обращает на себя внимание слабое четно-нечетное изменение $U^{\text{меж}}$. При переходе от нечетного гомолога к четному значение $U^{\text{меж}}$ изменяется быстрее, чем при переходе от четного гомолога к нечетному, причем для последующих гомологов четно-нечетное изменение оказывается менее слабым, чем для предыдущих. Для значения $C_V^{\text{меж}}$ (при $n = 5 \div 9$) наблюдается обычная для гомологических рядов четно-нечетная альтерация.

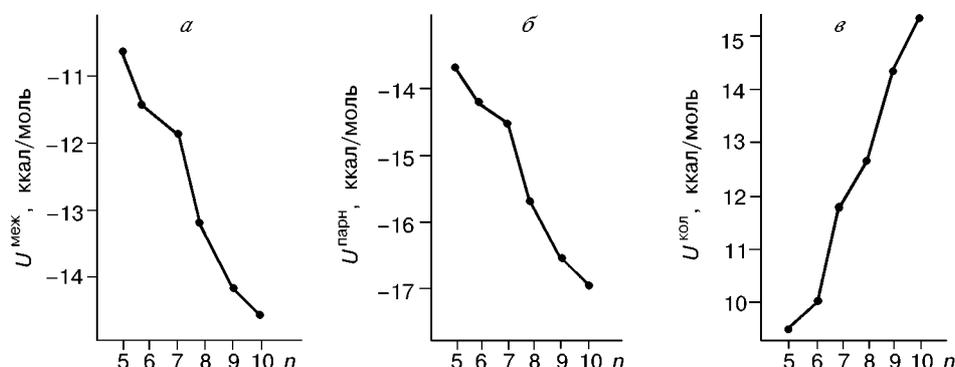


Рис. 4. Зависимость энергии системы эллипсоидальных частиц $U^{\text{меж}}$ (а), энергии парного межмолекулярного взаимодействия $U^{\text{парн}}$ (б), вычисленная методом ААП, и энергии, обусловленной внутриколебательными движениями молекул $U^{\text{кол}}$ (в), от номера гомолога n ЦБ

Такое изменение $U^{\text{меж}}$ и $C_V^{\text{меж}}$ можно объяснить, например, исходя из периодического изменения конформации алкильной цепи (зигзаг—конформация). Характер и расположение атомов в алкильной цепи таковы, что в четных членах гомологического ряда связь С—С добавляется к цепочке преимущественно в направлении длинной молекулярной оси, тогда как в нечетных гомологах — под некоторым углом к ней. В первом случае геометрическая анизотропия ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$) молекул усиливается, в другом — наблюдается обратный эффект (см. рис. 6), что ведет к периодическому изменению сил межмолекулярного взаимодействия и особенностям упаковки молекул (см. ниже).

Однако на основе приведенных результатов можно лишь приблизительно судить о влиянии строения молекул на четно-нечетную альтерацию значений $U^{\text{меж}}$ и $C_V^{\text{меж}}$. МК расчеты были ограничены рассмотрением идеализированных систем, в то время как для микроскопического описания системы необходим явный учет взаимодействий между всеми частицами (атомами). Это накладывает существенные ограничения на число молекул и их размеры, а также на время наблюдения за молекулами. С этой целью для более полного изучения четно-нечетной корреляции между значением энергии межмолекулярного взаимодействия и формой молекул в данной работе для n ЦБ было проведено также исследование энергии парного межмолекулярного взаимодействия методом атом-атомных потенциалов (ААП) [11]. Установлено взаимное расположение двух молекул, соответствующее минимуму энергии взаимодействия. Для этого одна из молекул принимается неподвижной, а положение второй молекулы варьируется относительно первой в прямоугольной системе координат XYZ,

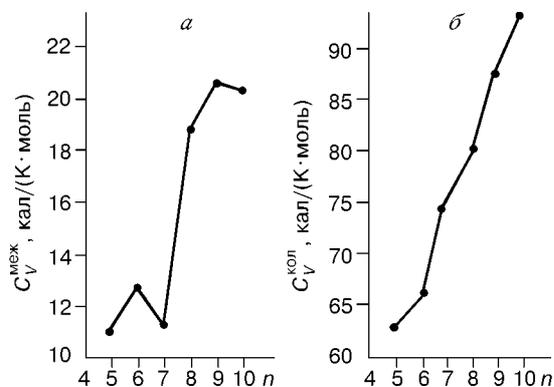


Рис. 5. Зависимость удельной теплоемкости C_V от номера гомолога n ЦБ:

а — вклад в теплоемкость, обусловленный межмолекулярным взаимодействием; б — вклад, обусловленный внутриколебательными движениями молекул

Т а б л и ц а 2

Результаты численной минимизации энергии парного взаимодействия $U^{\text{парн}}$ молекул n ЦБ, проведенные методом ААП

n ЦБ	$U^{\text{парн}}$, ккал/моль	Сдвиг вдоль осей X , Y или Z , Å			Повороты вокруг осей X , Y или Z , град		
		X	Y	Z	X	Y	Z
5ЦБ	-13,72	-0,47	-0,47	3,60	16,0	180,0	1,0
6ЦБ	-14,18	-0,39	-0,53	3,70	17,0	180,0	1,0
7ЦБ	-14,61	0,12	-0,53	3,74	17,0	180,0	3,0
8ЦБ	-15,67	-2,50	-0,17	3,90	10,0	180,0	-2,0
9ЦБ	-16,59	-1,59	-0,03	3,88	9,0	180,0	-2,0
10ЦБ	-16,98	-0,60	-0,07	3,89	9,0	180,0	-1,0

начало которой находится в центре тяжести неподвижной молекулы, ось X направлена вдоль ее длинной оси, плоскость XY параллельна плоскости бензольного кольца, примыкающего к алкильной цепи (см. рис. 1). В качестве потенциала меж-атомного взаимодействия использовали потенциал "6—12" Леннарда—Джонса

$$U_{ij} = -A_{mn}r_{ij}^{-6} + B_{mn}r_{ij}^{-12}, \quad (5)$$

где r_{ij} — расстояние от i -го атома одной молекулы до j -го атома другой молекулы; A_{mn} и B_{mn} — постоянные, отражающие тип взаимодействия (например, СюС, НьюН, СюН и т.д.).

Результаты расчета приведены в табл. 2. Видно, что молекулы n ЦБ упакованы антипараллельно, т.е. по типу "голова к хвосту" (см. поворот вокруг оси Y), что соответствует экспериментальным данным о локальной упорядоченности молекул некоторых n ЦБ ($n = 5 \div 8$) в нематической и изотропной фазах [12, 13]. Угол между их длинными осями составляет ~ 1 — 3° (см. поворот вокруг оси Z), т.е. молекулы в ближнем порядке почти строго антипараллельны. Зависимость минимального значения энергии парного взаимодействия $U^{\text{парн}}$ от номера гомолога, как видно из рис. 4, б, в соответствии с данными МК вычислений также проявляет слабо выраженный периодический характер. Такая же закономерность имеет место для межмолекулярного расстояния (см. сдвиг по оси Z) — при переходе от нечетного гомолога к четному межмолекулярное расстояние увеличивается быстрее, чем при переходе от четного к нечетному, что свидетельствует фактически о более плотной упаковке нечетных гомологов по сравнению с четными. Однако это в меньшей степени сказывается на характере межмолекулярного взаимодействия. Несмотря на регулярный характер изменения энергии межмолекулярного взаимодействия, все же наблюдается ее общий рост. Для других параметров, определяющих (при фиксированном значении сдвига по оси Z) расположение и ориентацию молекул относительно друг друга (сдвиги по оси X или Y , повороты вокруг осей X , Y или Z), подобная закономерность не наблюдается.

Сопоставление полученных результатов с данными машинного моделирования показывает, что сочетание методов МК и ААП позволяет фактически учесть все стерические эффекты (конфигурационные

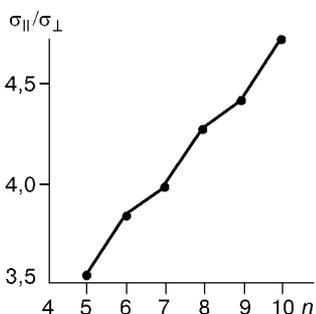


Рис. 6. Зависимость анизотропии молекул n ЦБ от длины алкильной цепочки

и конформационные) молекул и тем самым создает основу молекулярно-статистического подхода для теоретического описания корреляции "неидеальной" (см. ниже) части теплофизических свойств гомологических рядов с молекулярной структурой.

Казалось бы, что в схему ААП и в МК расчеты нужно включить и полярное взаимодействие, обусловленное собственными дипольными моментами молекул n ЦБ. Однако в этом нет необходимости, поскольку вклад этого вида взаимодействия в общую энергию относительно мал. Действительно, поскольку предпочтительной молекулярной организацией для пары молекул n ЦБ является антипараллельная упаковка и собственный дипольный момент молекул ($\mu \approx 4,7 \text{ D}$ [14]) обусловлен в основном концевым заместителем CN ($\mu_{\text{CN}} \approx 3,25 \text{ D}$), то энергия диполь-дипольного взаимодействия даже для 5ЦБ составит не более 0,6 ккал/моль, в то время как полная энергия дисперсионного взаимодействия составляет 13,72 ккал/моль. Для остальных молекул n ЦБ ($n \geq 6$) энергия полярного взаимодействия будет еще меньше, поскольку расстояние между диполями (CN-группами) увеличивается с ростом номера гомолога n . Разумеется, учет полярного взаимодействия приведет к некоторым дипольным корреляциям молекул, включая динамическую и структурную стабилизацию локальной структуры n ЦБ, что возможно и способствует образованию димеров [2,14]. Однако качественных изменений при снятии диполь-дипольного взаимодействия не происходит. В связи с возможностью образования димеров возникает также вопрос, насколько оправданы МК расчеты, проведенные для случая, когда в качестве "элементарного" объекта NVT -ансамбля рассматриваются одиночные молекулы, а не микрокластеры, состоящие из двух молекул. Следует отметить, что нами были проведены МК расчеты для случая, когда в качестве микрообъектов NVT -ансамбля рассматриваются кластеры, состоящие из двух или четырех молекул [6]. Было установлено, что кластерная модель приводит к незначительному улучшению результатов для теплоемкости C_V и параметра порядка. Однако, с другой стороны, увеличение размеров эллипсоида вращения приводит к уменьшению параметра плотности (N/V), что требует значительно больших затрат машинного времени в связи с увеличением времени перехода системы в состояние равновесия.

Выше МК расчеты проведены потенциалом взаимодействия (1), который зависит только от координат центра масс и ориентации молекул (т.е. молекулы предполагались находящимися в основных — электронном и колебательном состояниях). Такая модель позволяет вычислить только неидеальную (межмолекулярную) часть теплофизических величин. При этом не учитываются внутренние степени свободы (например, внутримолекулярные движения молекул), присущие многоатомным молекулам. Не учитываются также вклады поступательного и вращательного движений молекул в теплофизические свойства системы. Ведь уже при комнатной температуре поступательная и вращательная степени свободы молекулы как единого целого полностью возбуждены, что, например, для энергии дает $3RT$ (на 1 моль) для всех нелинейных молекул. Все это приводит к количественным отклонениям рассчитанных данных от экспериментальных, хотя и МК результаты в качественном отношении хорошо передают экспериментально наблюдаемые тенденции изменения свойств ЖК фазы. Так, например, МК расчеты для энергии $U^{\text{меж}}$ и особенно для теплоемкости $C_V^{\text{меж}}$ дают довольно низкие значения по сравнению с известными опытными данными для некоторых ЖК соединений [15]. В связи с этим представляет интерес также установление зависимости внутримоле-

Т а б л и ц а 3

Суммарные значения свободной энергии F^* , энтропии S^* и энтальпии H^* гомологического ряда n ЦБ, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движениями при одной и той же приведенной температуре τ

n ЦБ	$(F^* - U_0)$, ккал/моль	S^* , кал/(моль·К)	$(H^* - U_0)$, ккал/моль	$\tau = (T_{\text{Н}} - T)/T_{\text{Н}}$
5ЦБ	-26,578	118,20	10,068	0,01
6ЦБ	-27,117	123,99	10,675	0,01
7ЦБ	-29,623	132,75	12,395	0,01
8ЦБ	-30,544	139,17	13,269	0,01
9ЦБ	-32,812	147,43	14,894	0,01
10ЦБ	-34,171	154,38	15,993	0,01

Пр и м е ч а н и е. U_0 — энергия системы при абсолютном нуле температур.

кулярных вкладов в теплофизические величины от номера n гомологического ряда n ЦБ.

Эти расчеты проведены методом осцилляторов в предположении "жесткого" (недеформирующегося) вращения молекул и гармонического характера колебаний. Полный набор частот ν_l , необходимый для расчета составляющей колебательного движения, подобран из колебательных спектров многоатомных молекул и ЖК, приведенных в [16, 17].

На рис. 4, в и рис. 5, б представлены зависимости колебательной энергии $U^{\text{кол}}$ и колебательной удельной теплоемкости $C_V^{\text{кол}}$ от номера гомолога. Здесь мы не приводим вклады поступательного и вращательного движений, так как их величины с ростом номера гомолога не меняются. Как видно из рис. 4, в и рис. 5, б, для обеих величин $U^{\text{кол}}$ и $C_V^{\text{кол}}$, несмотря на их общий рост, имеет место слабо выраженная четно-нечетная альтерация. Подобная закономерность имеет место и для некоторых термодинамических функций (см. табл. 3). Заметим, что в количественном отношении учет этих (внутримолекулярных) вкладов в величину конфигурационной энергии и теплоемкости приводит к разумному согласию с экспериментальными данными.

Подытожив данную работу в качестве основных выводов, еще раз подчеркнем, что сочетание методов МК и ААП способствует делать некие выводы о связи молекулярной структуры и физико-химических свойств гомологических рядов ЖК. Этому способствует также разбиение теплофизических свойств ЖК системы на меж- и внутримолекулярные инкременты. Здесь обращает на себя внимание явно выраженная четно-нечетная корреляция между $U^{\text{меж}}$, $C_V^{\text{меж}}$ и анизотропией геометрической формы ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$) молекул n ЦБ. Как было показано, определенную ответственность за проявление четно-нечетного эффекта физико-химических свойств n ЦБ несут также внутренние степени свободы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. — М.: Химия, 1989. — 288 с.
2. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. — М.: Мир, 1980. — 344 с.
3. Luckhurst G.R. Molecular fields theories of nematics: Systems composed of uniaxial, biaxial, or flexible molecules / Nuclear magnetic resonance of liquid crystals / Ed. by J.W. Emsley. — Dordrecht: Reidel Publ. Comp., 1985. — P. 53 — 83.

4. Абдулин А.З., Безбородов В.С., Минько А.А., Радкевич В.С. Текстуробразование и структурная упорядоченность в жидких кристаллах. – Минск.: Минск. гос. ун-т, 1987. – 197 с.
5. Sen M.S., Bharna P., Roy S.K. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1983. – **100**. – P. 327 – 340.
6. Sarkissyan A.Ts., Yailoan S.M. // Ibid. – 1994. – **241**. – P. 31 – 36.
7. Саркисян А.Ц., Яйлоян С.М. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 4. – С. 173 – 175.
8. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Адоменас П.В. // ЖЭТФ. – 1981. – **81**, № 1(7). – С. 210 – 216.
9. Цыкало А.Л. Жидкие кристаллы. Теплофизические свойства и методы их расчета. – Киев: Одесса: Высш. шк., 1989. – 148 с.
10. Itura H., Okano K. // J. Chem. Phys. – 1973. – **53**, N 7. – P. 2763 – 2776.
11. Саркисян А.Ц., Яйлоян С.М. // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**, № 1. – С. 93 – 97.
12. Leadbetter A.I., Richardson R.M., Colling N.I. // J. de Physique. Colloq. Cl. Suppl. 3. – 1975. – **36**. – P. C1–37–C1–43.
13. Lydon J.E., Coakley C.J.A. // Ibid. – 1975. – **36**. – P. C1–45–C1–48.
14. Schad H., Osman M.A. // J. Chem. Phys. – 1981. – **75**, N 2. – P. 880 – 885.
15. Капустин А.П. Экспериментальное исследование жидких кристаллов. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
16. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнев Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. – М.: Наука, 1970. – 559 с.
17. Kirov N., Simova P. Vibrational spectroscopy. – Sofia, 1984. – 329 p.

*Институт прикладных проблем физики
НАН Республики Армения
ул. Гр. Нерсесяна, 25,
Ереван 375014
Республика Армения
E-mail: ayailoga@ana.am*

*Статья поступила
10 декабря 1997 г.*