

碗型化合物中间相的 X 射线衍射研究

王新久 赵静安 程鸿飞

(清华大学现代应用物理系)

陶 琨 王良御 裴学锋

(清华大学材料科学研究所) (清华大学化学系)

1987 年 11 月 27 日收到

本文通过 X 射线衍射分析,发现两种碗型化合物呈现无序晶相(一种有序中间相),它们有长程位置有序,但分子的位置和取向有强烈的扰动,同时分子的支链处于熔融态。实验表明该相为三斜晶系,空间群为 $P1$,并给出了晶格参数、密度以及膨胀系数等。本文提出了其晶胞内分子的堆放方式。结论表明,碗型分子没有“上”“下”对称性,宏观上也没有铁电性。

一、引 言

碗型分子中间相于 1985 年分别由 Zimmermann 等人^[1]和 Malthête, Collet^[2] 首次合成。他们分别称这类分子为金字塔形和锥形。本文则称之为碗型。这个名词是林磊预言这类分子可以呈中间相时采用的^[3]。这类化合物是继长棒型分子(“1”维)和盘型分子(“2”维)之后能够呈现中间相的“3”维分子。它的出现立即引起很大的兴趣^[4]。迄今发现的这类有机化合物皆有一个冠形的核(见图 1), 外围接有六条支链, 它们可以是酰氧基、烷氧基或其它基团, 每个基团内皆含有多于个碳原子。这种构形使之显著区别于已知的液晶相分子, 包括盘型分子, 因而碗型分子的中间相的结构成为一个重要的研究课题。

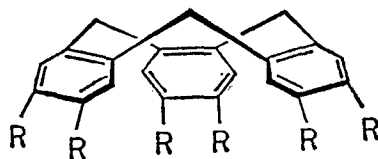
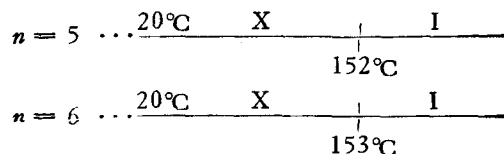


图 1 碗型分子示意图

迄今发现的一类重要的碗型分子的材料是六酞氧基三苯环壬烯(以下缩写为HATB),其结构如图1所示,其中 $R = C_nH_{2n+1}COO-$ 。Zimmermann等人^[1]发现HATB的同系物中当 $n = 7-14$ 时呈中间相。Malthête等人^[2]同时也发现 $n = 9, 11, 15$ 时HATB呈中间相。Levelut等人^[3]还对HATB($n = 9, 11$)进行了X射线测量,并且认为它们存在二维规则点阵。

关于 HATB ($n=5, 6$) 的结构尚未见报道, DSC 实验表示的相变序列如下:



‡ 表示各向同性液体,在 20℃ 以上,小于 152℃ 时 HATB ($n=5$) 具有明显不同于 $n=$

9, 11 的光学织构, 这里记为 X 相, 光学织构见图 2 (见图版 I), 它们是在正交偏光显微镜下观察的。

本文应用 X 射线衍射技术测量了 HATB ($n = 5, 6$) 的结构。实验表明 X 相存在三维规则排列, 即三维位置有序, 但是其密度波接近正弦函数, 分子的位置和取向存在较大的局域无序 (扰动)。该中间相实际上是一种无序晶相。实验还证实了该类分子的“上”、“下”不对称性。本文还给出了 HATB ($n = 5, 6$) 的晶系、空间群以及晶格常数等, 并且提出 X 相的堆垛模型。

二、实 验

实验是在 Rigaku X 射线衍射仪上进行, 衍射角 (2θ) 大于 2° 的部分在转靶 X 射线衍射仪上进行, 小于 9° 的部分采用线性位敏正比计数器测量。前者的步长为 0.1° , 准直狭缝为 0.16mm ; 后者分辨率为 0.05° , 狭缝为 0.06mm 。最高 CPS 一般大于 4000。X 射线为 CuK_α 线, 波长 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ 。X 射线管的电压为 40kV , 电流为 80mA 。

样品厚度为 1mm , 采用恒温控制, 控温精度为 1°C 。样品在 30°C , 80°C , 113°C , 140°C , 152°C (以上为 X 相) 以及 153°C (刚进入 I 相) 分别进行了测量。

所有 X 相的衍射结果基本相似, 实验中发现了几乎全部低级衍射峰, 但是没有发现较高级的衍射峰。同时还在 $2\theta \approx 20^\circ$ 处出现弥散宽峰。当温度上升到 153°C 时, 衍射峰全部消失, 只剩下弥散峰。

图 3 分别给出 $T = 80^\circ\text{C}$ 和 $T = 153^\circ\text{C}$ 时的衍射曲线, 图中 2θ 是衍射角。

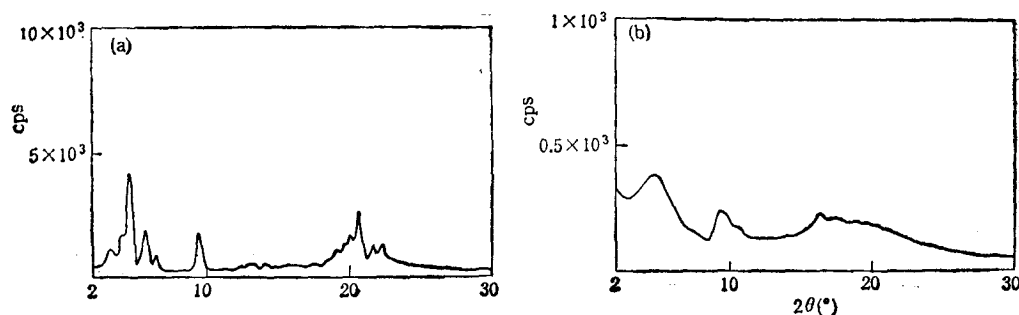


图 3 HATB ($n = 5$) 碗型化合物在 $T = 80^\circ\text{C}$ (a) 和 $T = 153^\circ\text{C}$ (b) 时的 X 射线衍射

类似的实验也从 HATB ($n = 6$) 进行并得到了结果, 结论是一致的。下面主要以 HATB ($n = 5$) 加以说明。

三、晶系、空间群、晶格常数等

根据 X 射线衍射数据, 得出了 HATB ($n = 5$), 碗型化合物的 X 相的结构。表 1 列出了 $T = 80^\circ\text{C}$ 时的一组典型结果, 包括晶系、空间群、晶格常数、晶胞体积、密度, 以及晶胞内的分子数等。这些结果是对所有衍射进行求最小均方差得出的。

表 1 碗型化合物 HATB ($n=5$) 的结构 ($T=80^{\circ}\text{C}$)

分子式	$\text{C}_{37}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$
晶系	三斜晶系
空间群	$P\bar{1}$
晶格常数	$a = 30.8 \text{ \AA}$ $\alpha = 97.1^{\circ}$ $b = 22.1 \text{ \AA}$ $\beta = 117.0^{\circ}$ $c = 4.95 \text{ \AA}$ $\gamma = 76.7^{\circ}$
晶胞体积	$V_{\text{C}} = 2860 \text{ \AA}^3$
密度	$D_{\text{C}} = 1.11 \text{ g cm}^{-3}$
晶胞内分子数	$z = 2$

表 2 则给出 HATB ($n=5$) 碗型化合物在 80°C 时各个衍射指标和散射矢量 Q ($Q \equiv 4\pi \sin \theta / \lambda$) 的计算值与实验值的比较。误差一般小于 1%。

该空间群为 $P\bar{1}$, 其唯一的对称元素是反演中心 (晶胞内), 单位晶胞内的两个碗型分子一个向上, 一个向下, 详细的堆垛将在下一节讨论。关于晶格常数以及密度的讨论也将在第五节进行。

实验发现, 随着温度的改变, 晶格常数 ($a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$) 的改变很小, 例如当温度从 30°C 增加到 140°C 时, HATB ($n=5$) 的 a, b, c 的改变小于 2%; α, β, γ 的改变小于 3%。根据计算的比容, 该化合物 HATB ($n=5$) 在 $30-140^{\circ}\text{C}$ 范围内, 热膨胀系数的平均值 $\bar{\alpha}$ 为

$$\bar{\alpha} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

这个数值比通常长棒型分子的液晶相在远离相变点附近的值约小 2—3 倍^[6]。

表 2 碗型化合物 HATB ($n=5$) 在 $T=80^{\circ}\text{C}$ 时的衍射数据

衍射指标	散射矢量 $Q(\text{\AA}^{-1})$		衍射指标	散射矢量 $Q(\text{\AA}^{-1})$	
	理论值	实验值		理论值	实验值
1 0 0	0.2331	0.2349	-2 2 0	0.8186	0.8102
0 1 0	0.2918	0.2918	0 3 0	0.8755	0.8739
1 1 0	0.3338	0.3345	4 0 0	0.9322	0.9306
1 -1 0	0.4093	0.4127	3 3 0	1.0014	1.0154
2 0 0	0.4661	0.4625	-1 -1 1	1.3524	1.3536
2 1 0	0.4963	0.4909	-1 1 1	1.3918	1.3953
1 2 0	0.5821	0.5832	0 0 1	1.4238	1.4238
0 2 0	0.5837	0.5832	0 1 1	1.4623	1.4656
3 0 0	0.6992	0.6827	1 0 1	1.5379	1.5359
2 2 0	0.6676	0.6827	1 -1 1	1.5660	1.5775
1 -2 0	0.6716	0.6827			

四、无序晶相或有序中间相

由于衍射数目较少, 因而不能准确了解该化合物的原子水平的结构细节。实验中呈现出几级较尖锐的衍射峰, 说明碗型分子的堆垛存在长程位置有序。但是, 随着衍射角的

增大,衍射强度迅速降低,并且没有发现较高级的衍射存在,这表明其密度波比较接近于正弦函数。与之对照的是,对于有序晶体,其密度波是相当尖锐的高斯函数,相应的衍射峰在高次时仍然比较尖锐。所以可以认为碗型化合物 HATB ($n = 5, 6$) 的 X 相是一种无序晶体,它存在三维的位置长程有序,但同时存在可观的位置涨落和分子取向的一定程度的无序。而且其分子支链处于熔融状态,这一点对应于 X 射线的弥散宽峰。

上述特征可以与长棒型分子的液晶相作比较^[7]。棒型分子的有序层状相 S_B, S_E, S_F, S_I 和 S_G, S_K, S_H, S_J 等,以及立方相 S_D 等,很多皆具有三维位置有序,例如, S_F 和 S_I 是 c 心单斜晶系^[8], S_G 和 S_J 等是单斜晶系, S_B 和 S_E 分别是六方和斜方晶系^[9], 而 S_D 则是立方晶系,空间群为 $P23$ 或 $Pm\bar{3}$ ^[10]。虽然如此,它们又都存在明显的位置和取向的无序性,而被称为液晶相^[11]。

类似的比较还可在盘型中间相中发现。所以仍然将 HATB ($n = 5, 6$) 碗型相列为中间相这一广义称呼中。

五、分子堆垛模型

如果将碗型分子“碗口”平面的外法线方向记为 l , 那么“碗底”的外法线则为 $-l$ 。在 HATB ($n = 5$) 中同 l 或 $-l$ 方向的分子迭合堆砌成一系列长柱,但是柱的轴线与 l 或 $-l$ 倾斜一定角度 ($\approx 25^\circ$), 这一点与盘型相中的 D_L (或 D_{obd}) 相类似^[12]。同时柱与柱之间又形成规则点阵。在柱内,分子核的排列也是有序的。该相点阵结构是一个复式格子,平移 $a/2$, 则从 l 的点阵过渡到 $-l$ 分子的规则点阵,图 4 即为分子堆垛的示意模型。

从这里还可以得出两个重要结论: 一是 HATB ($n = 5$) 碗型分子在物理上确是“3”维的,分子的 l 与 $-l$ 方向不对称,这是它明显区别于盘型分子的特点;另一是在宏观区域内 l 和 $-l$ 分子是等几率的,因而宏观上仍然是上下不可区分的,也就不会出现铁电性。

下面将碗型分子 HATB ($n = 5$) 的 X 相与盘相作比较。六酰氧基三苯环(以下缩写为 HAT) 盘型分子的六条支链以及三苯环结构与 HATB 碗型分子相似,只是中央骨架有所不同。HAT ($n = 7$) 的 X 射线衍射表明^[13],在分子柱内平均分子间距 $d = 4 \text{ \AA}$, 而 HATB ($n = 5$) 的柱内分子间距约为 $4.4 \text{ \AA}$, 明显大于上述数值。这一事实正反映了

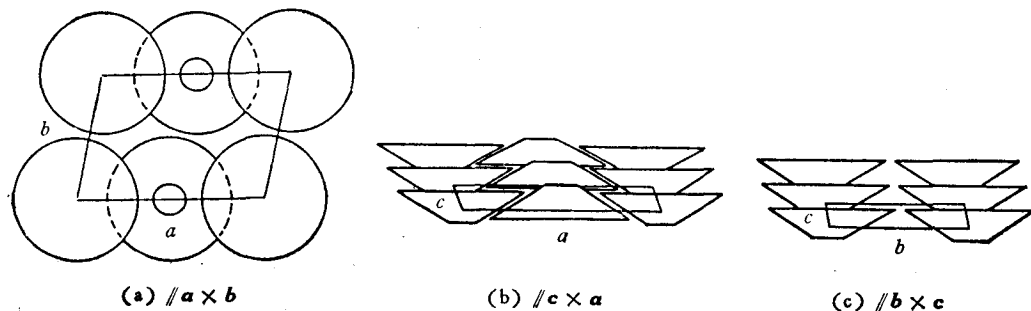


图 4 碗型化合物 HATB ($n = 5$) 的 X 相的分子堆垛

HATB 碗型分子的几何构形的特殊性. 从核心部分原子键的关系, 其锥形的侧面苯环与碗口面的二面角约为 40° . 仅这一部分刚性核的贡献就会比盘型分子增加厚度约 $1.2 \text{ \AA}$, 再加上柔性酰氧基支链的贡献, 就会更高于实验值 $4.4 \text{ \AA}$. 显然, 柱内的碗型分子有迭合现象, 例如当分子柱的 l 向上时, 那么上一个“碗”的底会延伸进下一个“碗”内.

盘型分子 HAT 的密度值表明, 一般随着 n 的增加, 密度降低. 例如 n 从 3 增到 5, 密度从 1.17 减至 1.12 gcm^{-3} ^[14]; 当 $n = 11$ 时, 密度 ≈ 1 ^[13]. HATB ($n = 5$) 的密度的计算值为 1.11 gcm^{-3} , 是相当合理的. 目前尚没有 HATB ($n = 5$) 的直接的密度测量值可供比较.

HATB ($n = 5$) 的三斜晶系的晶格常数之一 $b = 22.1 \text{ \AA}$, 这对应于该碗型分子的碗口直径. 由于侧链的柔顺性而具有多种构象, 从而难于作直接比较. 如仍以对应的盘型分子 HAT ($n = 7$) 为例作比较, X 射线衍射表明其分子直径 $\approx 22.2 \text{ \AA}$ ^[13], 综合考虑 $n = 7$ 的支链长度的增量以及碗型分子中央的三个 $-\text{CH}_2$ 的贡献, HATB ($n = 5$) 应比 HAT ($n = 7$) 直径减小 $3.7 \text{ \AA}$. 然而实际测量却几乎没有改变, 这一点再次说明 HATB 的分子凸起来了, 而且相应的半锥角约为 60° . 这个值略大于前面的模型值. 如果考虑到支链的柔顺性后, 这个值可以看作是是整个碗型分子的平均半锥角.

另一晶格常数 $a = 30.8 \text{ \AA}$, 说明取向为 l 和 $-l$ 的碗柱相邻平行排列时, 彼此重迭, 重迭部分约为 $6.7 \text{ \AA}$, 大致相当于柔性支链在底面的投影值.

与 HATB ($n = 9, 11$) 碗型化合物比较: Levelut 等人^[5]的工作说明 HATB ($n = 9, 11$) 在中间相时皆呈二维规则点阵, 例如 HATB ($n = 9$), $a = 34.35 \text{ \AA}$, $b = 25.49 \text{ \AA}$, $\alpha = 99.1^\circ$, 间距 $d > 4 \text{ \AA}$, 但没有考虑堆垛方式. 我们也进行了结构测量, X 射线衍射结果与上述值很接近, 例如 HATB ($n = 9$) 给出: $a = 34.33 \text{ \AA}$, $b = 25.65 \text{ \AA}$, $\alpha = 100.4^\circ$, 详细结果将另文发表.

另一碗型分子 HATB ($n = 6$) 的结论与 $n = 5$ 化合物相同, 只是晶格常数等有些不同, 例如 a 约增加 $3.5 \text{ \AA}$, b 约增加 $1.8 \text{ \AA}$, 这是由于 $n = 6$ 化合物的每条支链增加一个 $-\text{C}-\text{C}-$ 键造成的.

六、结 论

HATB ($n = 5, 6$) 碗型化合物呈一种相当有序的中间相, 或称为无序晶相. 它们皆具有三维位置有序, 但又不同于有序晶体, 其位置和取向又具有较大的局域无序性, 同时侧链处于熔融态. 进一步研究这些性质尚需进行某些物理性质的研究, 例如切变模量或切变粘滞性以及中子散射等.

HATB ($n = 5$) 在无序晶相为三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞内有两个分子, 它们取向分别向上和向下, 因而宏观上并无铁电性. 密度约为 1.11 gcm^{-3} , 热膨胀系数约为 $2.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. 根据对称性以及晶格常数还给出了分子堆垛模型.

- [1] H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz and J. Billard, *Z. Naturforsch.*, **40A**(1985), 149.
- [2] J. Malthete and A. Collet, *Nouv. J. de Chimie*, **9**(1985), 151.

- [3] 林磊, 物理, **11**(1982), 171.
- [4] L. Lin, 11th Int. Liq. Cryst. Conf., Berkeley, June 30-July 4, (1986).
- [5] A. M. Levelut, J. Malthete and A. Collet, *J. Physique*, **47**(1986), 351.
- [6] e. g. H. Kelker and R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, (1980), Ch. 8.
- [7] 王新久, 物理, **16**(1987)695.
- [8] 王新久, A. J. Leadbetter and G. Etherington, 清华大学学报, **26**(6)(1986), 48.
- [9] 王新久、陶琨、赵静安, 清华大学学报, **25**(4)(1985), 41.
- [10] G. Etherington, A. J. Leadbetter, Wang X. J. (王新久), G. W. Gray and A. Tajbakhsh, *Liquid Crystals*, **1**(1986), 209.
- [11] G. W. Gray and J. W. Goodby, Smectic Liquid Crystals, Leonard Hill, London, (1984).
- [12] e. g. S. Chandrasekhar, *Advances in Liquid Crystals*, ed. G. H. Brown, **5**(1984), 47.
- [13] A. M. Levelut, Proc. Int. Liq. Cryst. Conf., Bangalore, Dec. (1979), p. 21.
- [14] M. Cotrait, P. Marsau, C. Destrade and J. Malthete, *J. Physique Lett.*, **40**(1979), L-519.

AN X-RAY STUDY OF MESOPHASE OF BOWL-LIKE COMPOUNDS

WANG XIN-JIU ZHAO JING-AN CHENG HONG-FEI

(Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University)

TAO KUN

(Institute of Material Science, Tsinghua University)

WANG LIANG-YU PEI XUE-FENG

(Department of Chemistry, Tsinghua University)

ABSTRACT

We have found that some bowl-like compounds can form disordered crystalline phases which have long-range positional order, with strong fluctuation in position and orientation. Their side chains are in a molten state. X-ray diffraction has shown that two homologues of hexaesters of cyclotricatechylene are stacked as triclinic system with space group of $P\bar{1}$. The parameters of a unit cell, density of the compounds, as well as expansion coefficient are obtained. The modelling of an unit cell is presented, which confirms the up and down asymmetry in the molecules, but there is no ferroelectricity macroscopically.