

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. В. Гинзбург

МОДЕЛЬ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАФИНОВ

Исследуются структурные переходы, предшествующие плавлению кристалла. Молекулы парафинов рассматриваются как жесткие стержни, способные вращаться вокруг своей оси и перемещаться вдоль нее. Феноменологически учитывается тепловое расширение. Получены три фазовых перехода второго рода. Построены зависимости температур этих переходов от длины молекулы, неплохо согласующиеся с экспериментальными данными.

Известно, что кристаллы парафинов еще до плавления претерпевают несколько структурных переходов. Эти переходы изучались экспериментально [1—3] различными методами (ДСК, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия). Описаны все фазы, в которых пребывает кристалл до плавления. Установлено, что концентрация конформационных дефектов в объеме не превышает нескольких процентов даже после непосредственно предшествующего плавлению ротационного перехода. Это означает, что все предшествующие плавлению переходы должны и могут быть описаны на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Далее речь пойдет только о нечетных парафинах, имеющих орторомбическую кристаллическую структуру (рис. 1). Потенциалы межмолекулярного взаимодействия для этой системы изучали в ряде работ [4—6]. При относительно низких температурах, когда внутримолекулярные степени свободы не разморожены, можно рассматривать парафиновую цепь как жесткий стержень, способный вращаться вокруг своей оси и перемещаться как целое вдоль этой оси. Предположим, что при таком движении выбранной цепи соседние цепи остаются неподвижными. Обозначим через Φ угол отклонения цепи от положения равновесия, а через z — ее вертикальное смещение. Тогда, просуммировав при каждом Φ и z все энергии межатомных взаимодействий, получим потенциальную энергию в приближении «неподвижных соседей» $W(\Phi, z)$.

В обзоре [4] даны графики зависимостей $W(\Phi, 0)$ и $W(0, z)$. Зависимость $W(\Phi, 0)$ имеет четыре минимума и четыре максимума. Зависимость $W(0, z)$ не имеет минимумов, кроме стандартных положений атомов в равновесной орторомбической конфигурации. Еще одно важное, хотя и очевидное свойство: высота барьера для функции $W(0, z)$ равна разности энергий положений $\Phi=\pi$ и $\Phi=0$ при $z=0$. Действительно, поворот цепи на угол π с точностью до поверхностных эффектов эквивалентен ее вертикальному смещению на 1,27 Å. Зависимости $W(\Phi, 0)$ и $W(0, z)$ приведены на рис. 2, а, б.

На основе этих потенциалов могут быть записаны нелинейные уравнения движения и построены различные частные решения данных уравнений. Эти решения описывают, в частности, солитоноподобные возбуждения, играющие важную роль в кинетике переходов. В то же время термодинамика переходов не может быть описана в рамках приближения «неподвижных соседей». Необходимо учитывать изменение параметров потенциала с температурой. Для этого следует рассмотреть модельный потенциал парного взаимодействия молекул в кристалле и применить метод среднего поля. Именно такой подход и используется в настоящей работе.

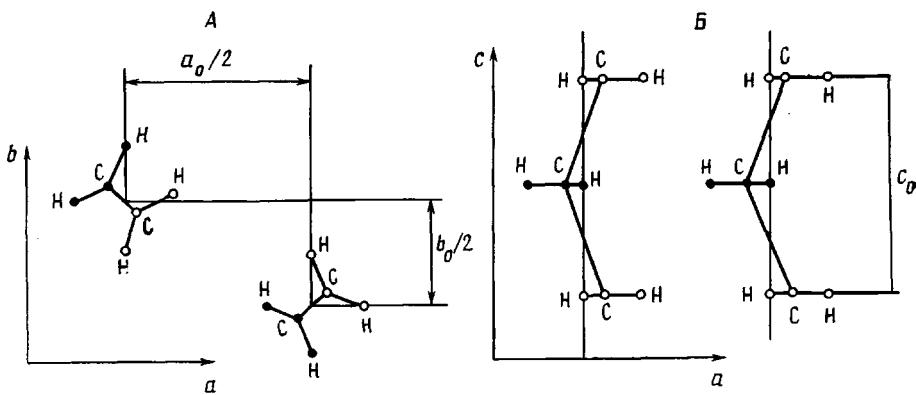


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла полиэтилена и нечетных парафинов: А — проекция на плоскость ab ; Б — проекция на плоскость ac . Размеры ячейки (при $T=0$ К): $a_0=7,16$; $b_0=4,86$; $c_0=2,54$ Å

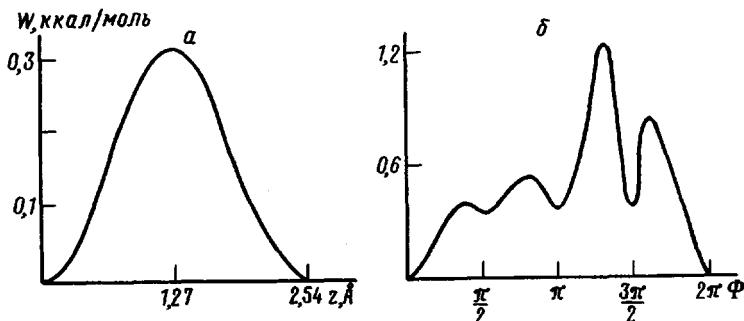


Рис. 2. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия в приближении «неподвижных соседей»: а — $W(0, z)$, б — $W(\Phi, 0)$

Модельные потенциалы, функция распределения, энергия и энтропия кристалла. Рассмотрим кристалл парафина, имеющий орторомбическую структуру. Введем модулированную переменную $\Phi_{ij}=(-1)^i(\Delta\Phi)_{ij}$, где $(\Delta\Phi)_{ij}$ — отклонение (i, j) -й цепи от положения равновесия, отсчитываемое против часовой стрелки (рис. 3). Через z_{ij} обозначим смещение вдоль оси z центра масс (i, j) -й цепи. Изучим взаимодействие выбранной цепи с четырьмя соседними. Потенциал взаимодействия двух соседних цепей возьмем в виде

$$W_{06}(1, 2) = \frac{A}{4} \left(1 - \cos(\Phi_1 - \Phi_2) \cos\left(\frac{2\pi}{c}(z_1 - z_2)\right) + \right. \\ \left. + \frac{B}{4} (1 - \cos 4(\Phi_1 - \Phi_2)) + \frac{C}{4} (1 - \cos 2(\Phi_1 + \Phi_2)) \right)$$

Обозначим $\sigma_{ij} = \frac{2}{c} (z_{ij} - z_{i+1,j-1})$, $\tau_{ij} = \frac{2}{c} (z_{ij} - z_{i+1,j+1})$, где $c=2,54$ Å. Введем функцию распределения $g(\Phi, \sigma, \tau)$ и запишем в приближении среднего поля энергию кристалла без учета поверхностных эффектов

$$U_{\infty} = \frac{N}{2} \int \int \int \int \int \int d\Phi d\Phi' d\sigma d\sigma' d\tau d\tau' g(\Phi, \sigma, \tau) g(\Phi', \sigma', \tau') \times \\ \times V_{06}(\Phi, \Phi', \sigma, \sigma', \tau, \tau')$$

$$V_{06} = A + B + C - \frac{A}{4} \cos(\Phi - \Phi') [\cos(\pi\sigma) + \cos(\pi\sigma') + \\ + \cos(\pi\tau) + \cos(\pi\tau')] - \frac{B}{4} \cos 4(\Phi - \Phi') - \frac{C}{4} \cos 2(\Phi + \Phi')$$

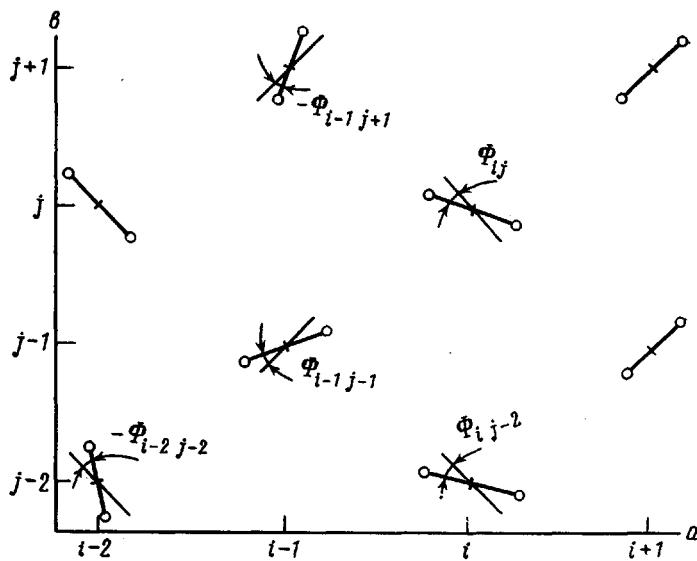


Рис. 3. Две подрешетки в орторомбическом кристалле. Угловые переменные $\Phi_{ij} = (-1)^i (\Delta \Phi)_{ij}$; $\Delta \Phi$ отсчитывается от положения равновесия против часовой стрелки

Поверхностную энергию взаимодействия двух молекул запишем в виде

$$W_{\text{пов}}(1, 2) = \frac{D}{4} \left\{ \frac{2}{c} (z_1 - z_2) \right\}^2,$$

тогда полная энергия кристалла перепишется следующим образом:

$$\begin{aligned} U = U_{\text{об}} + U_{\text{пов}} &= \frac{N}{2} \iiint \iiint \iiint \iiint V_{\text{полн}} g(\Phi, \sigma, \tau) g(\Phi', \sigma', \tau') \times \\ &\times d\Phi d\Phi' d\sigma d\sigma' d\tau d\tau' = \frac{N}{2} \iiint \iiint \iiint \iiint [V_{\text{об}} + V_{\text{пов}}] g(\Phi, \sigma, \tau) g(\Phi', \sigma', \tau') \times \\ &\times d\Phi d\Phi' d\sigma d\sigma' d\tau d\tau', \end{aligned}$$

$$\text{где } V_{\text{пов}} = \frac{D}{4} (\sigma^2 + \sigma'^2 + \tau^2 + \tau'^2).$$

Функция $V_{\text{полн}}(\Phi, \Phi', \sigma, \sigma', \tau, \tau')$ удовлетворяет следующим требованиям.

1. $V_{\text{полн}}(\Phi, \Phi', 0, 0, 0, 0) = 0$ при $\Phi = \Phi' = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$.

2. $V_{\text{полн}}(\Phi, 0, 0, 0, 0)$ — функция с четырьмя минимумами и четырьмя максимумами.

3. $V_{\text{полн}}(\Phi, \Phi', 0, 0, 0, 0) > 0$ при $\Phi = \Phi' \neq 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$.

4. Поворот цепи на угол π и вертикальное смещение ее на величину $(c/2)$ эквивалентны с точностью до поверхностных эффектов.

В работе [7], где впервые к задаче о переходах в парафинах был применен метод самосогласованного поля, ни одно из этих требований не учитывали. В результате переходы, предшествующие ротационному, не были получены.

Энтропия кристалла в приближении среднего поля имеет вид

$$S = -Nk_B \iiint g(\Phi, \sigma, \tau) \ln g(\Phi, \sigma, \tau) d\Phi d\sigma d\tau$$

В принципе следовало бы включить в энтропию еще один член, который отражал бы наличие вероятности появления конформационных переходов на концах цепей. Но при не слишком малых длинах молекул подобные поверхностные явления мало влияют на температуры струк-

турных переходов в кристалле, поэтому в настоящей работе поверхностные конформационные эффекты не учитываются.

Приравняем нулю вариацию функционала $U - TS + N\lambda \int \int \int g d\Phi d\sigma d\tau$ (λ – множитель Лагранжа). Тогда для функции $g(\Phi, \sigma, \tau)$ получаем

$$g(\Phi, \sigma, \tau) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{BX_4 \cos 4\Phi + CX_3 \cos 2\Phi + \left(\frac{A}{2}\right) X_2 \cos \Phi}{k_B T}\right) \times \\ \times \exp\left(\frac{\left(\frac{A}{4}\right) X_1 \cos \Phi \cos(\pi\sigma) - \left(\frac{D}{4}\right) \sigma^2}{k_B T}\right) \times \\ \times \exp\left(\frac{\left(\frac{A}{4}\right) X_1 \cos \Phi \cos(\pi\tau) - \left(\frac{D}{4}\right) \tau^2}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где $\mu = \lambda + k_B T + A + B + C + \frac{D}{2} \int \int \int \sigma^2 g(\Phi, \sigma, \tau) d\Phi d\sigma d\tau$; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Здесь введены следующие обозначения:

$$X_1 = \int \int \int d\Phi d\sigma d\tau \cdot g(\Phi, \sigma, \tau) \cos \Phi \quad (2a)$$

$$X_2 = \int \int \int d\Phi d\sigma d\tau \cdot g(\Phi, \sigma, \tau) \cdot \cos \Phi \cos(\pi\sigma) \quad (2b)$$

$$X_3 = \int \int \int d\Phi d\sigma d\tau \cdot g(\Phi, \sigma, \tau) \cdot \cos 2\Phi \quad (2c)$$

$$X_4 = \int \int \int d\Phi d\sigma d\tau \cdot g(\Phi, \sigma, \tau) \cdot \cos 4\Phi \quad (2d)$$

Для замыкания системы (1) – (2) необходимо учесть условие нормировки для функции $g : \int \int \int g(\Phi, \sigma, \tau) d\Phi d\sigma d\tau = 1$. Тогда система уравнений самосогласования перепишется в виде

$$1 = \int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right) [F(\Phi)]^2 d\Phi, \quad X_1 = \int_{-\pi}^{\pi} \cos \Phi \exp\left(\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right) [F(\Phi)]^2 d\Phi \\ X_2 = \int_{-\pi}^{\pi} \cos \Phi \exp\left(\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right) F(\Phi) G(\Phi) d\Phi \\ X_3 = \int_{-\pi}^{\pi} \cos 2\Phi \exp\left(\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right) [F(\Phi)]^2 d\Phi \\ X_4 = \int_{-\pi}^{\pi} \cos 4\Phi \exp\left(\frac{H(\Phi)}{k_B T}\right) [F(\Phi)]^2 d\Phi \\ F(\Phi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{(AX_4/4) \cos \Phi \cos(\pi\sigma) - (D/4) \sigma^2}{k_B T}\right) d\sigma \\ G(\Phi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\pi\sigma) \exp\left(\frac{(AX_4/4) \cos \Phi \cos(\pi\sigma) - (D/4) \sigma^2}{k_B T}\right) d\sigma \\ H(\Phi) = \mu + BX_4 \cos 4\Phi + CX_3 \cos 2\Phi + \left(\frac{A}{2}\right) X_2 \cos \Phi$$

При $T \rightarrow \infty$ $X_i=0$, $i=1,4$. Будем считать, что рассматриваемая область температур такова, что можно разложить экспоненту в ряд Тейлора и ограничиться квадратичным членом разложения. Тогда получим следующую запись системы уравнений:

$$X_1 \approx \frac{AX_2}{4k_B T} \frac{1 + (CX_3/2k_B T) + (CX_3/2k_B T)^2 + (BX_4/2k_B T)^2}{1 + (AX_1/4k_B T)^2 + (AX_2/4k_B T)^2 + (CX_3/2k_B T)^2 + (BX_4/2k_B T)^2} \quad (3a)$$

$$X_2 \approx \frac{AX_1}{8k_B T} \frac{1 + (CX_3/2k_B T) + (CX_3/2k_B T)^2 + (BX_4/2k_B T)^2}{1 + (AX_1/4k_B T)^2 + (AX_2/4k_B T)^2 + (CX_3/2k_B T)^2 + (BX_4/2k_B T)^2} \quad (3b)$$

$$X_3 \approx \frac{CX_3}{2k_B T} \frac{1 + (BX_4/2k_B T) + (BX_4/2k_B T)^2 + (\frac{1}{2})(CX_3/2k_B T)^2}{1 + (CX_3/2k_B T)^2 + (BX_4/2k_B T)^2} \quad (3c)$$

$$X_4 \approx \frac{BX_4}{2k_B T} \frac{1 + (\frac{1}{2})(BX_4/2k_B T)^2}{1 + (BX_4/2k_B T)^2} \quad (3d)$$

Все эти соотношения справедливы при условии $D/T \leq 1$. В этом случае величина D не влияет на температуры переходов. Решая систему (3), получим три фазовых перехода второго рода.

Значения температур переходов. Учет теплового расширения. Сравнение с экспериментом. Для самого высокотемпературного перехода решение системы при $X_1=X_2=X_3=0$ дает

$$1 = \frac{B}{2k_B T_4}$$

Здесь T_4 — такая температура, что при $T > T_4$ $X_4=0$, а при $T < T_4$ $X_4 > 0$. Как и положено при фазовом переходе второго рода, $X_4 \propto (T_4 - T)$. При температуре выше T_4 кристалл находится в истинной ротационной фазе, цепи свободно вращаются; при $T < T_4$ появляются четыре выделенных положения $\Phi=0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$. Эту фазу можно назвать псевдоротационной.

Температура следующего перехода определяется уравнениями

$$T_3 = \frac{B}{2k_B} (1 - \rho_0)$$

$$1 = \frac{C}{B(1-\rho_0)} \frac{1 + \sqrt{2\rho_0}(1+\rho_0) + 2\rho_0(1+2\rho_0)}{1 + 2\rho_0(1+2\rho_0)}$$

И наконец, самый низкотемпературный переход. Для его температуры получим

$$T_1 = \frac{B}{2k_B} (1 - \rho_0 - \lambda_0)$$

$$1 = \frac{A}{2\sqrt{2}B(1-\rho_0-\lambda_0)} \frac{1 + \sqrt{\lambda_0((\frac{1}{2}\rho_0)+1)} + \lambda_0((\frac{1}{2}\rho_0)+1) + 2\rho_0(1+2\rho_0)}{1 + \lambda_0((\frac{1}{2}\rho_0)+1) + 2\rho_0(1+2\rho_0)}$$

Ниже температуры перехода — обычный орторомбический кристалл, выше — фаза, в которой состояния $\Phi=0$ и $\Phi=\pi$ имеют одинаковые энергии.

Для изучения зависимости температур переходов от длины цепи необходимо задать соответствующую зависимость для коэффициентов потенциала A, B, C . В настоящей работе эта зависимость берется в виде

$$A = aM(1+\alpha T)^{-6} \quad (4a)$$

$$B = bM(1+\alpha T)^{-6} \quad (4b)$$

$$C = cM(1+\alpha T)^{-6} \quad (4c)$$

Энергия взаимодействия двух цепей пропорциональна длине цепи. Кроме того, эта энергия уменьшается с увеличением расстояния между ося-

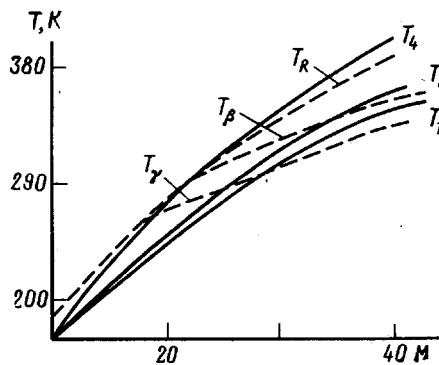


Рис. 4. Зависимости температур переходов от длины молекулы парафина. Сплошными линиями изображены теоретические зависимости (по расчетам настоящей работы), штриховыми — экспериментальные кривые [3]. T_R обозначает ротационный переход, T_B и T_1 — два других перехода, наблюдавшиеся при более низких температурах

ми цепей. Считая, что энергия взаимодействия как функция расстояния описывается потенциалом Леннард-Джонса, приходим к формулам типа (4) для коэффициентов A , B , C . Здесь α — коэффициент теплового расширения, $\alpha = 4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [8]. Величины a , b и c таковы: $a = 0,15$; $b = 0,09$; $c = 0,05$ ккал/моль. При этом потенциал $W(\Phi, 0)$ неплохо согласуется с данными работы [4].

Подстановка вместо A , B , C их значений дает зависимость температур переходов от длины цепи. Хотя получающиеся для T уравнения шестой степени не могут быть решены аналитически, их численное решение не представляет особых трудностей. Результаты расчетов приведены на рис. 4 совместно с экспериментальными данными.

Результаты расчетов подтверждают правомерность разложения экспоненты в ряд с точностью до квадратичных членов по малым параметрам $(AX_1/k_B T)$, $(AX_2/k_B T)$, $(CX_3/2k_B T)$, $(BX_4/2k_B T)$. В рассматриваемой области ни один из них не превышает 0,45.

Поступательная подвижность молекул. Переходы влияют на подвижность молекул при скольжении вдоль своей оси. Они изменяют и самую форму кристалла: если при $T=0$ К поверхность кристалла перпендикулярна оси молекул, то при $T > T_1$ угол между ними существенно отличается от прямого, причем это отличие возрастает с температурой.

При $T < T_1$, когда кристалл еще идеальный орторомбический, отдельные цепи могут выдвигаться из кристалла на $1,27 \text{ \AA}$ с одновременным поворотом на угол π . Этот процесс, по-видимому, является ответственным за появление пика в кривой $C_p(T)$. Точка, в которой наблюдается этот пик теплоемкости, называется точкой δ -перехода. На самом деле фазового перехода в этой точке нет, есть лишь максимум теплоемкости. Температура этого «перехода» не зависит от длины молекулы парафина и определяется лишь величиной энергии поверхностного взаимодействия D .

При $T > T_1$ проскальзыванию цепей друг относительно друга препятствует только поверхностное взаимодействие.

Поскольку на концах образования конформационных дефектов менее затруднено, чем в объеме, на поверхности достаточно велико число гош-конформеров. При повышении температуры величины $\langle\sigma\rangle$ и $\langle\tau\rangle$ возрастают от 0 до нескольких единиц, а значит, увеличивается число связей, находящихся за пределами кристалла. При этом не исключено образование еще до плавления аморфной фазы наряду с кристаллической. Однако точный расчет свободной энергии образования такой фазы затруднен из-за недостаточной информации об изменении эффективных потенциалов внутреннего вращения в зависимости от положения связи в кристалле.

Применимость к полимерным кристаллам. Полученные в настоящей работе результаты описывают зависимость от длины цепи температур переходов в кристаллах парафинов и кристаллах полиэтилена со складчатыми цепями. Однако для кристаллов с вытянутыми цепями такой метод напрямую неприменим, так как в нем не учитывается наличие в объеме конформационных дефектов. Между тем в кристаллах с вытянутыми цепями количество дефектов вблизи температуры плавления резко

увеличивается и предположение, что цепи остаются прямыми в процессе нагревания, перестает быть справедливым.

По-видимому, в кристаллах с вытянутыми цепями все описанные переходы должны наблюдаться в бездефектных участках, которые разделены полосами конформационных дефектов. Поэтому для правильного описания переходов, предшествующих плавлению в кристалле полиэтилена, необходимо в дополнение к вращательным и трансляционным степеням свободы учесть и конформационные.

Автор выражает глубокую благодарность Л. И. Маневичу за ценное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strobl G. R., Ewen B., Fischer E. W., Piesczek W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 5257.
2. Ewen B., Fischer E. W., Piesczek W., Strobl G. R. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 5265.
3. Naghizadeh J. // Advances in Chem. Phys. 1986. V. 65. P. 45.
4. McCullough R. L. // J. Macromolec. Sci. B. 1974. V. 9. № 1. P. 97.
5. Lifson S., Warshel A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 11. P. 5116.
6. Warshel A., Lifson S. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 2. P. 582.
7. Ishinabe T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 353.
8. Mazo M. A. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986. 207 с.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию
27.10.89

V. V. Ginzburg

MODEL OF STRUCTURAL TRANSITIONS IN PARAFFINES CRYSTALS

Summary

Structural transitions proceeding the melting of a crystal have been studied. The paraffines molecules are described as rigid rods capable to rotate around their axes and to move along them. The heat expansion is phenomenologically taken into account. Three phase transitions of the second kind are observed. The dependences of temperatures of these transitions on the molecule length are derived coinciding with the experimental data.