

УДК 536.764

К ТЕОРИИ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАФИНОВ

В. В. Гинзбург, Л. И. Маневич

С использованием модельных потенциалов межмолекулярного взаимодействия методом самосогласованного поля описаны два из четырех структурных перехода в кристаллах парафинов, предшествующие плавлению.

В отличие от кристаллов низкомолекулярных неорганических веществ кристаллы парафинов еще до плавления претерпевают несколько фазовых превращений. Рентгеноструктурный анализ и эксперименты по светорассеянию позволили на качественном уровне понять природу этих переходов [1-3]. Однако до сих пор нет количественной теории, описывающей их на основе данных о структуре кристалла и потенциалах межмолекулярного взаимодействия.

В ряде работ [4-6] подробно изучаются потенциалы межмолекулярного взаимодействия в кристаллах парафинов и полиэтилена. Получены нелинейные уравнения движения, частные решения которых описывают реально встречающиеся в кристаллах парафинов и полиэтилена дефекты. Знание энергий таких солитоподобных возбуждений позволяет описывать кинетику фазовых переходов. Однако используемый авторами чисто динамический подход не позволяет учесть зависимость от температуры эффективных параметров потенциала взаимодействия молекул, а значит, и термодинамику фазовых переходов.

В настоящей работе сделана попытка последовательного объяснения переходов, предшествующих плавлению в кристаллах парафинов. Из всех типов молекулярных движений учитывается лишь вращение молекул вокруг их главных осей. Задается потенциал взаимодействия молекул и при помощи метода среднего поля вычисляется зависимость от температуры функции распределения по углу поворота. При этом в результате решения уравнений самосогласованного поля получены три фазовых перехода второго рода. Установлено, что первый из них связан с выравниванием свободных энергий состояний $\Phi=0$ и $\Phi=\pi$, второй означает переход к псевдоротационной фазе, а третий, лежащий у реальных кристаллов выше точки плавления, означает переход от псевдоротационной фазы к истинной ротационной фазе. Первый и второй переходы наблюдаются в кристаллах парафинов экспериментально.

1. Потенциалы взаимодействия.

Ф у н к ц и я р а с п р е д е л е н и я и э н е р г и я с и с т е м ы

Рассматривается кристалл парафина с нечетным числом CH_2 -групп, имеющий идеальную структуру: нет гош-связей, все цепи имеют одинаковую длину. Элементарная ячейка такого кристалла показана на рис. 1. Будем считать, что все оси цепей закреплены и что все CH_2 -группы любой цепи вращаются совместно (производная от угла поворота $\Delta\Phi$ по z равна 0), что позволяет перейти к двумерной задаче. Введем модулированную пере-

менную $\Phi_{i,j} = (-1)^i (\Delta \Phi)_{i,j}$, где $\Delta \Phi$ — отклонение от положения равновесия, отсчитываемое против часовой стрелки. Таким путем устраняется неудобство, связанное с наличием двух подрешеток. Выберем в кристалле (рис. 2) какую-либо цепь, например (i, j) , и изучим ее взаимодействие с соседними цепями.

Рассмотрим взаимодействие цепей (i, j) и $(i+1, j-1)$. Соответствующая энергия является функцией двух переменных $\Phi_{i,j}$ и $\Phi_{i+1,j-1}$. Используем для нее обозначение $W_{\kappa}(\Phi_{i,j}, \Phi_{i+1,j-1})$. Следует заметить, что в общем случае $W_{\kappa}(\Phi, \Phi') \neq W_{\kappa}(\Phi', \Phi)$. Полная энергия взаимодействия цепи (i, j) с четырьмя соседями по диагонали равна

$$E = W_{\kappa}(\Phi_{i,j}, \Phi_{i+1,j-1}) + W_{\kappa}(\pi + \Phi_{i,j}, \pi + \Phi_{i-1,j+1}) + W_{\kappa}(\pi - \Phi_{i,j}, \pi - \Phi_{i-1,j-1}) + W_{\kappa}(-\Phi_{i,j}, -\Phi_{i+1,j-1}). \quad (1)$$

Необходимо также учесть взаимодействие рассматриваемой цепи с соседями по вертикали. Обозначим энергию взаимодействия цепей (i, j)

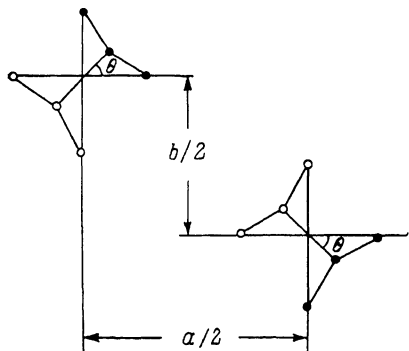


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла нечетного парафина.

Проекция в плоскости перпендикулярной оси молекулы.
 $a = 7.16 \text{ \AA}$, $b = 4.86 \text{ \AA}$, $\theta = 42^\circ$.

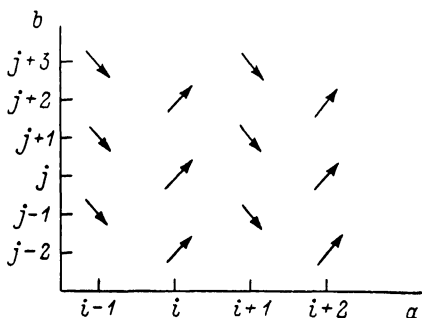


Рис. 2. Расположение цепей в кристалле. Стрелка указывает направление от четной CH_2 -группы к нечетной.

и $(i, j+1)$ через $W_{\nu}(\Phi_{i,j}, \Phi_{i,j+1})$. С учетом этого полная энергия взаимодействия центральной цепи с шестью ближайшими соседями имеет вид

$$U_0 = E + W_{\nu}(\Phi_{i,j}, \Phi_{i,j+1}) + W_{\nu}(\pi + \Phi_{i,j}, \pi + \Phi_{i,j-1}). \quad (2)$$

На основании формулы (2), пользуясь обычными для метода среднего поля соотношениями, запишем выражение для энергии кристалла

$$U = (N/2) \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} [W_{\kappa}(\Phi, \Phi') + W_{\kappa}(\pi - \Phi, \pi - \Phi') + W_{\kappa}(\pi + \Phi, \pi + \Phi') + W_{\kappa}(-\Phi, -\Phi') + W_{\nu}(\pi + \Phi, \pi + \Phi') + W_{\nu}(\Phi, \Phi')] g(\Phi) g(\Phi') d\Phi d\Phi', \quad (3)$$

где $g(\Phi)$ — функция распределения, N — полное число цепей. Появление множителя $1/2$ обусловлено тем фактом, что энергия взаимодействия в каждой паре цепей учитывается дважды.

Введя обозначение

$$W(\Phi, \Phi') = W_{\kappa}(\Phi, \Phi') + W_{\kappa}(\pi - \Phi, \pi - \Phi') + W_{\kappa}(\pi + \Phi, \pi + \Phi') + W_{\kappa}(-\Phi, -\Phi') + W_{\nu}(\Phi, \Phi') + W_{\nu}(\pi + \Phi, \pi + \Phi'),$$

перепишем энергию системы в виде

$$U = (N/2) \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} W(\Phi, \Phi') g(\Phi) g(\Phi') d\Phi d\Phi'. \quad (4)$$

Функция $W(\Phi, \Phi')$ обладает следующими свойствами: 1) $W(\Phi, \Phi')=0$ при $\Phi=\Phi'=0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$; 2) $W(\Phi, 0)$ есть функция с четырьмя «ямами»; 3) при $\Phi=\Phi' \neq 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ $W(\Phi, \Phi') > 0$.

Свойство 2 следует из работ [4-6], в которых изучалась потенциальная энергия цепи в зависимости от угла поворота при условии, что соседние цепи зафиксированы в положениях равновесия. Полученная при этом функция $V(\Phi)$ имеет 4 минимума и 4 максимума. В различных расчетах использовались разные выражения для потенциалов Н—Н взаимодействия, поэтому сами функции у разных авторов несколько различались; однако наличие 4 минимумов и 4 максимумов отмечено во всех работах. Очевидно, что функция $V(\Phi)$ — это и есть $W(\Phi, 0)$.

В работе [7], где впервые к задаче о термодинамике кристаллов парафина был применен метод самосогласованного поля, использовалась функция $W(\Phi, \Phi') = -A \cos(\Phi - \Phi')$. Нетрудно видеть, что эта функция не обладает свойствами 2 и 3. Именно поэтому в этой работе из всех переходов, предшествующих плавлению, описан только один — ротационный.

Простейшая функция, обладающая всеми свойствами 1—3, имеет вид

$$W(\Phi, \Phi') = A [1 - \cos(\Phi - \Phi')] + B [1 - \cos 4(\Phi - \Phi')] + C [1 - \cos 2(\Phi + \Phi')]. \quad (5)$$

2. Вывод и решение уравнений самосогласования

Выведем уравнения для определения равновесной функции распределения, минимизирующей свободную энергию системы. Поскольку $g(\Phi)$ должна быть нормирована на 1 (т. е. $\int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) d\Phi = 1$), необходимо решать задачу на условный экстремум. Приравняем нулю вариацию функционала

$$F + N\lambda \int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) d\Phi, \text{ где свободная энергия } F = U - TS, \text{ энтропия } S = -Nk_B \int_{-\pi}^{\pi} g \ln g d\Phi, \lambda \text{ — множитель Лагранжа,}$$

$$N \int_{-\pi}^{\pi} [V(\Phi) + k_B T + k_B T \ln g(\Phi) + \lambda] \delta g(\Phi) d\Phi = 0, \quad (6)$$

где

$$V(\Phi) = \int_{-\pi}^{\pi} W(\Phi, \Phi') g(\Phi') d\Phi'. \quad (7)$$

Из уравнения (6) следует условие самосогласования

$$g(\Phi) = \exp[(\mu - V(\Phi))/k_B T], \quad (8)$$

где $\mu = \lambda + k_B T$, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} X_1 &= \int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) \cos \Phi d\Phi, & X_2 &= \int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) \sin \Phi d\Phi, \\ X_3 &= \int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) \cos 2\Phi d\Phi, & X_4 &= \int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) \sin 2\Phi d\Phi, \\ X_5 &= \int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) \cos 4\Phi d\Phi, & X_6 &= \int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) \sin 4\Phi d\Phi. \end{aligned} \quad (9)$$

Фактически $X_1 - X_6$ — это коэффициенты разложения функции распределения в ряд Фурье, зависящие от температуры. Для замыкания системы (8)–(9) необходимо выразить функцию $V(\Phi)$ через $X_1 - X_6$ и учесть условие нормировки для функции распределения

$$V(\Phi) = A(1 - X_1 \cos \Phi - X_2 \sin \Phi) + B(1 - X_5 \cos 4\Phi - X_6 \sin 4\Phi) + C(1 - X_3 \cos 2\Phi + X_4 \sin 2\Phi), \quad (10)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) d\Phi = 1. \quad (11)$$

Таким образом, получена система семи уравнений относительно семи неизвестных: $\mu, X_1 - X_6$. Прежде чем приступить к ее решению, выскажем некоторые соображения о поведении рассматриваемых величин в зависимости от температуры. При $T \rightarrow \infty$ $X_i \rightarrow 0, i=1, 6$, так что в пределе $T \rightarrow \infty$ получается истинная ротационная фаза. При $T \rightarrow 0$ уравнения становятся непригодными, так как не учитываются квантовые эффекты, которые при низких температурах оказываются существенными. Однако низкотемпературный предел величин $X_1 - X_6$ может быть легко найден. Действительно, при $T=0$ все цепи располагаются регулярно, находясь в равновесных конфигурациях. Пусть в рассматриваемом кристалле $g(\Phi)/T=0 = \delta(\Phi)$. Тогда

$$V(\Phi) = W(\Phi, 0) = A(1 - \cos \Phi) + B(1 - \cos 4\Phi) + C(1 - \cos 2\Phi). \quad (12)$$

Сравнивая выражения (10) и (12), получаем значения величин $X_1 - X_6$ при $T=0$: $X_1 = X_3 = X_5 = 1, X_2 = X_4 = X_6 = 0$. Можно предположить, что $X_2 = X_4 = X_6 = 0$ при всех значениях температуры. Такое решение удовлетворяет системе (8)–(11), так как при этом $g(\Phi)$ — функция четная;

$g(\Phi) \sin n\Phi, n$ — целое — функция нечетная, так что $\int_{-\pi}^{\pi} g(\Phi) \sin n\Phi d\Phi = 0$

для всех целых n . Поэтому остаются лишь 4 переменные: μ, X_1, X_3, X_5 . Система уравнений самосогласования переписется в виде

$$\int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(\frac{\mu - V(\Phi)}{k_B T}\right) d\Phi = 1, \quad (13)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(\frac{\mu - V(\Phi)}{k_B T}\right) \cos \Phi d\Phi = X_1, \quad (14a)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(\frac{\mu - V(\Phi)}{k_B T}\right) \cos 2\Phi d\Phi = X_3, \quad (14б)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(\frac{\mu - V(\Phi)}{k_B T}\right) \cos 4\Phi d\Phi = X_5, \quad (14в)$$

$$V(\Phi) = A(1 - X_1 \cos \Phi) + B(1 - X_5 \cos 4\Phi) + C(1 - X_3 \cos 2\Phi). \quad (15)$$

Рассмотрим случай высоких температур. Раскладывая экспоненту в ряд Тейлора и обрывая разложение на втором члене, получим

$$\exp\left(\frac{\mu - A - B - C}{k_B T}\right) \cdot 2\pi \left[1 + \left(\frac{AX_1}{2k_B T}\right)^2 + \left(\frac{BX_5}{2k_B T}\right)^2 + \left(\frac{CX_3}{2k_B T}\right)^2\right] = 1. \quad (16)$$

После ряда несложных преобразований, учитывая ортогональность функций $\cos \Phi, \cos 2\Phi, \cos 4\Phi$, имеем

$$X_1 = \frac{AX_1}{2k_B T} \frac{M_1 + (CX_3/2k_B T) + (1/8)(AX_1/k_B T)^2}{M_1 + (1/4)(AX_1/k_B T)^2}, \quad (17a)$$

$$X_3 = \frac{CX_3}{2k_B T} \frac{M_3 + (BX_5/2k_B T) + (AX_1/4k_B T) + (1/8)(CX_3/k_B T)^2}{M_3 + (1/4)(CX_3/k_B T)^2}, \quad (17b)$$

$$X_5 = \frac{BX_5}{2k_B T} \frac{M_5 + (CX_3/4k_B T) + (1/8)(BX_5/k_B T)^2}{M_5 + (1/4)(BX_5/k_B T)^2}, \quad (17b)$$

где

$$M_1 = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{CX_3}{k_B T} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{BX_5}{k_B T} \right)^2, \quad (18a)$$

$$M_3 = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{AX_1}{k_B T} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{BX_5}{k_B T} \right)^2, \quad (18b)$$

$$M_5 = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{AX_1}{k_B T} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{CX_3}{k_B T} \right)^2. \quad (18b)$$

Прежде чем анализировать систему (17)–(18), предположим, что $B > A$, $B > C$. Тогда при $T \gg B$ система имеет решение $X_1 = X_3 = X_5 = 0$. Такое решение описывает истинную ротационную фазу (цепи свободно вращаются относительно своей главной оси). Температура, при которой X_5 становится равным нулю, выше соответствующих температур для X_1 и X_3 и определяется из уравнения (17b), если положить $X_1 = X_3 = 0$

$$1 = \frac{B}{2k_B T} \frac{1 + (1/8)(BX_5/k_B T)^2}{1 + (1/4)(BX_5/k_B T)^2}. \quad (19)$$

Отсюда $T_5 = B/2k_B$; обозначая $\tau = (T_5 - T)/T_5$, получим

$$X_5^2(\tau) = 2\tau/(1 + 2\tau), \quad \tau \ll 1. \quad (20)$$

Выражение (20) показывает, что точке $T = T_5$ соответствует фазовый переход второго рода. При более низких температурах происходят еще два перехода также второго рода. Расчету температур этих переходов посвящен следующий раздел.

3. Зависимость температур переходов от длины молекулы.

Расчет численных значений температур переходов и сравнение с экспериментальными данными.

Коэффициенты A , B и C зависят от длины молекулы парафина. Зависимость эта имеет следующий вид:

$$A = a(M + k_1), \quad B = b(M + k_2), \quad C = c(M + k_3). \quad (21a) - (21b)$$

Учитывая также выражения (17b), (18b), (19), можно получить уравнение для определения температуры второго со стороны высоких температур перехода

$$1 = \frac{c}{b} \frac{(M + k_3)(1 + 2\tau + \sqrt{2\tau})}{(M + k_2)(1 - \tau)(1 + 2\tau)}. \quad (22)$$

Пусть $\tau_0(M)$ — решение уравнения (22), тогда $T = (B/2k_B)(1 - \tau_0)$ — температура перехода, которому соответствует обращение в нуль коэффициента при $\cos 2\Phi$. Обозначая

$$\varepsilon = \frac{b}{c} \frac{M + k_2}{M + k_3} - 1,$$

получим приближенно

$$\tau_0(M) = 1/2 \varepsilon^2(M), \quad (23)$$

$$k_B T_3(M) = b/2 \cdot (M + k_2) \left[1 - \frac{1}{2} \varepsilon^2(M) \right]. \quad (24)$$

Формула (24) определяет зависимость температуры данного перехода от длины молекулы. Из уравнений (17б), (18б) находим $X_3(\sigma)$, где $\sigma = (T_3 - T)/T_5$; тогда получим следующую зависимость:

$$\left(\frac{C X_3}{2k_B T} \right)^2 = \sigma \frac{1 + (1/\sqrt{2\tau}) - \sqrt{2\tau}}{1/2 + \sqrt{2\tau}} \quad (25)$$

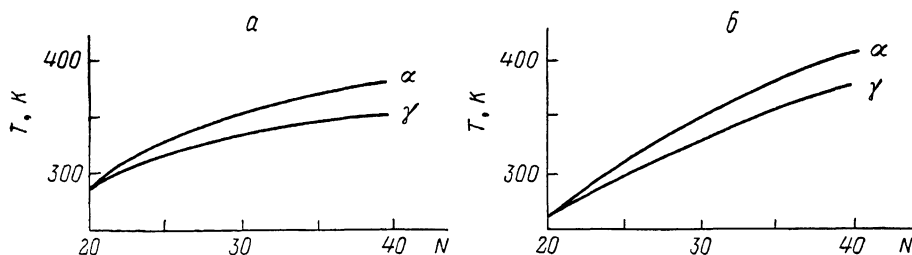


Рис. 3. Зависимость температур структурных переходов в кристаллах парафинов от длины молекулы.

a — эксперимент [3]; *b* — расчет, наст. раб.

(предполагается, что $\sigma \ll \tau \ll 1$). Из (17в), (18в), (25) следует уравнение для температуры последнего из рассматриваемых переходов

$$1 = \frac{A}{2k_B T} \frac{1 + 2(\tau + \sigma) + \Psi(\tau, \sigma) + \sqrt{\Psi(\tau, \sigma)}}{1 + 2(\tau + \sigma) + \Psi(\tau, \sigma)}, \quad (26)$$

$$\Psi(\tau, \sigma) = \sigma \frac{1 + (1/\sqrt{2\tau}) - \sqrt{2\tau}}{1/2 + \sqrt{2\tau}},$$

причем $\sigma \ll \tau \ll 1$.

Приближенное соотношение для определения $\sigma_{кр}$ имеет вид

$$\left[\frac{2k_B T_3(M)}{a(M + k_1)} - 1 \right] (1 + 2\tau_0(M)) = \sqrt{\sigma_{кр}(M)} \sqrt{\frac{1 + (1/\sqrt{2\tau_0(M)}) - \sqrt{2\tau_0(M)}}{1/2 + \sqrt{2\tau_0(M)}}}, \quad (27)$$

$$k_B T_1(M) = b/2 \cdot (M + k_2) [1 - \tau_0(M) - \sigma_{кр}(M)]. \quad (28)$$

Уравнения (24) и (28) описывают зависимость от длины молекулы температур ротационного и γ -переходов соответственно.

На рис. 3 представлены зависимости от длины молекулы температур ротационного и γ -переходов в кристаллах парафинов. В расчетах были приняты следующие параметры потенциала:

$$(A/k_B) = (C/k_B) = 16(M + 6) K, \quad (B/k_B) = 30(M + 2) K.$$

4. Обсуждение результатов

В настоящей работе была изучена двумерная модель структурных переходов в кристаллах парафинов с нечетным числом CH_2 -групп. В приближении среднего поля получены зависимости температур трех структурных переходов от длины молекулы парафина. Самый низкотемпературный переход идентифицирован как γ -переход, который наблюдается экспериментально в кристаллах парафинов. Ему соответствует выравнивание

свободных энергий состояний с $\Phi=0$ и $\Phi=\pi$, при этом наблюдается нелинейная зависимость температуры перехода от длины цепи.

Второй переход можно отождествить с α -переходом. Появляются 4 вырожденных минимума: $\Phi=0$, $\Phi=\pi/2$, $\Phi=\pi$, $\Phi=3\pi/2$; решетка приобретает гексагональную симметрию. Для этого перехода также характерна нелинейная зависимость температуры от длины молекулы.

Последний из рассматриваемых переходов — переход от псевдоротационной фазы к истинной ротационной фазе. Однако в кристаллах парафинов такой переход не наблюдается, так как температура его оказывается выше температуры плавления.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы не только для построения теории структурных переходов в кристаллах парафинов, но и для изучения динамики кристалла. Зависимость от температуры эффективных потенциалов межмолекулярного взаимодействия влияет и на кинетику релаксационных процессов.

Авторы выражают благодарность Н. Г. Рывкиной за ценное обсуждение.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Strobl G. R., Ewen B., Fischer E. W., Piesczek W. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. N 12. P. 5257—5264.
- [2] Ewen B., Fischer E. W., Piesczek W., Strobl G. R. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. N 12. P. 5265—5272.
- [3] Naghizadeh J. // *Advances in Chemical Physics.* 1986. V. LXV. P. 45—114.
- [4] McCullough R. L. // *J. Macromol. Sci. B—Phys.* 1974. V. 9. N 1. P. 97—139.
- [5] Mansfield M., Boyd R. H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* 1978. V. 16. P. 1227—1253.
- [6] Syi J.-L., Mansfield M. // *Polymer.* 1988. V. 29. N 6. P. 987—999.
- [7] Ishinabe T. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. N 1. P. 353—358.

Институт химической физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
10 мая 1989 г.