

УДК 548.737

ПЛАСТИЧНО-КРИСТАЛІЧНИЙ МЕЗОМОРФІЗМ ОРГАНІЧНИХ СПЛУК

Я.О.Шабловський

Гомельський державний технічний університет ім. П.О.Сухого
246746, Беларусь, м. Гомель, пр. Октябрия, 48. E-mail: ya-shablovsky@yandex.ru

Ключові слова: пластично-кристалічний мезоморфізм; пластичні кристали; термодинаміка пластифікації

Пластифікація органічних кристалів при їх нагріванні розглянута як фазовий перехід «непластична фаза – пластична фаза». Запропонована феноменологічна модель пластично-кристалічного мезоморфізму дозволила дати аналітичний опис поведінки термодинамічних характеристик органічних кристалів у мезофазній області та отримати вирази залежності температури пластифікації від тиску.

PLASTIC-CRYSTAL MESOMORPHISM OF ORGANIC COMPOUNDS

Ya.O.Shablovsky

Plastification of organic crystals when heating is considered as a phase transition «unplastic phase – plastic phase». The phenomenological model of plastic-crystalline mesomorphism offered allowed to give the analytical description of behaviour of thermodynamic descriptions of organic crystals in the mesophase area and to obtain expression for dependence of the plastification temperature on pressure.

ПЛАСТИЧЕСКИ-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МЕЗОМОРФИЗМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Я.О.Шабловский

Пластификация органических кристаллов при их нагревании рассмотрена как фазовый переход «непластическая фаза – пластическая фаза». Предложенная феноменологическая модель пластически-кристаллического мезоморфизма позволила дать аналитическое описание поведения термодинамических характеристик органических кристаллов в мезофазной области и получить выражение зависимости температуры пластификации от давления.

Ідеальному кристалу притаманна інваріантність трансляційних положень його структурних одиниць, тобто одночасна наявність двох видів далекого порядку – координаційного і орієнтаційного. У мінеральних речовин координаційний і орієнтаційний порядки зникають при одній і тій же температурі – в точці плавлення. Органічні кристали нерідко виявляють складнішу поведінку. Відомі цілі класи органічних речовин, які при безперервному нагріванні переходять з кристалічного в проміжний – мезоморфний стан і лише потім утворюють ізотропний розплав. Перехід «кристал – мезоморфна фаза – розплав» є оборотним, а область мезоморфізму має чіткі і однозначно відтворювані температурні межі [1]. Останнє відрізняє мезоморфні фази від аморфних.

Нехай при температурі T_c відбувається координаційне плавлення (втрата координаційного порядку), а при нагріванні до температури T_λ – орієнтаційне плавлення (зникнення орієнтаційного порядку). При $T_c < T < T_\lambda$ речовина знаходиться в рідкокристалічному стані [2]. У цій роботі розглядається альтернативний випадок мезоморфізму, що реалізується при $T_\lambda < T < T_c$.

При безперервному нагріванні кристалу такої речовини спочатку відбувається орієнтаційне плав-

лення і лише потім – координаційне плавлення і утворення «звичайного» розплаву. Мезоморфний стан, що характеризується відсутністю в розташуваних структурних одиниць орієнтаційного порядку за наявності у них координаційного порядку, можна назвати парокристалічним або газокристалічним [3, с. 111], тим більше що при $T > T_\lambda$ речовина оптично ізотропна. Проте зазвичай кристали в такому стані називають пластичними, оскільки вони не здатні зберігати форму і навіть опливають під важкістю власної ваги.

Тривалий час цілеспрямований синтез пластично-кристалічних речовин не проводився, і їх число було порівняно невеликим (адамantan, *d*-камфора, пентаеритритол, циклогексан та їх похідні, а також неопентан, фероценкарбальдегід, норборнан і норборнадієн [3]). Знайдені у кінці ХХ – початку ХХІ століття ефективні практичні застосування пластичних кристалів [4, 5] помітно підвищили інтерес хіміків до цього класу речовин. Проте до теперішнього часу проводилися переважно експериментальні дослідження [6-11]; теоретичний опис обговорюваного феномену органічної хімії доки пропонувався лише для модельних систем [12, 13]. Нами пластично-кристалічний мезоморфізм вивчений з термодинаміч-

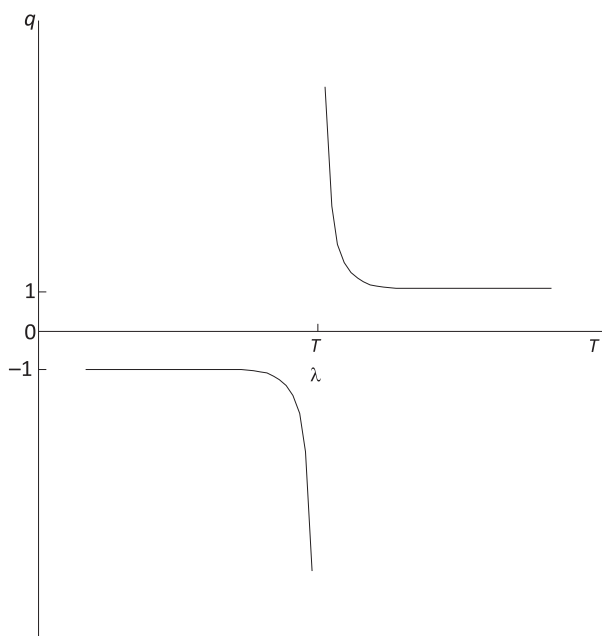


Рис. 1. Загальний вигляд температурної залежності параметра переходу «непластична модифікація – пластична модифікація».

ної точки зору. Раніше [14] ми торкнулися деяких особливостей фазових діаграм речовин, що виявляють пластично-кристалічний мезоморфізм. У даній роботі запропонований аналітичний опис цього явища.

Теоретичний аналіз та його результати

Пластифікація при нагріванні органічних кристалів є проявом їх структурного диморфізму: при температурі T нижче за порогове значення T_λ стійка непластична оптично анізотропна модифікація («звичайний» молекулярний кристал), а при $T_\lambda < T < T_c$ спостерігається пластична модифікація того ж кристалу, що має оптичну ізоτροпію. Виходячи з цього, трансформацію «непластична модифікація – пластична модифікація» ми розглядатимемо як структурний фазовий перехід, обумовлений перебудовою кристалічної структури речовини, а саме, орієнтаційним розупорядкуванням молекул у вузлах кристалічної ґратки.

Передумовою переходу в пластично-кристалічний стан є ротаційна активність молекул – здатність до вільного обертання у вузлах кристалічної ґратки [15]. Критерієм переходу в пластично-кристалічний стан може служити нерівність

$$N_d > N_r, \quad (1)$$

де: N_d – число «дефектних» положень молекул у ґратці (орієнтації молекул у цих положеннях довольні, оскільки молекули ротаційно активні); N_r – число «регулярних» положень молекул у ґратці (орієнтації молекул у цих положеннях трансляційно-інваріантні). В ролі параметра переходу

«непластична модифікація – пластична модифікація» використовуватимемо безрозмірну величину:

$$q = \frac{N}{N_d - N_r}, \quad (2)$$

де $N = N_d + N_r$.

Параметр q дозволяє кількісно охарактеризувати пластифікацію – термоіндуковану трансформацію оптично анізотропного органічного кристалу в оптично ізоτροпний (рис. 1). При досить низьких температурах ротаційна активність молекул завідомо низька ($N_d \ll N_r$), а непластична фаза гранично стійка: $q \rightarrow -1$. Із зростанням температури число N_d зростає, що підвищує нестійкість структури непластичної фази (збільшується абсолютне значення параметра q), але до тих пір, поки $N_d < N_r$, оптична ізоτροпія не проявляється ($q < 0$). В міру того, як $N_d \rightarrow N_r$ при $T \rightarrow T_\lambda$, нестійкість структури непластичної фази гранично підвищується ($q \rightarrow -\infty$), що стає передумовою для стрибкоподібного переходу в пластичну фазу, яка має оптичну ізоτροпію ($q > 0$).

Достовірно встановлено [3, 11, 15], що ротаційно-активні молекули знаходяться в газоподібному стані, вільно обертаючись у вузлах кристалічної ґратки. Останнє вказує на «енергетичну відособленість» колективу N_d молекул від решти зразка речовини, що містить N_r молекул. У той же час речовина, що пластифікується, в температурних інтервалах $T < T_\lambda$ і $T_\lambda < T < T_c$ тут розглядається як дві термодинамічні фази, тому стан усього зразка такої речовини слід вважати термодинамічно рівноважним при будь-якій заданій температурі $T < T_c$. Відособленість підсистеми N_d ротаційно-активних молекул у термодинамічно рівноважному кристалі з $N = N_d + N_r$ молекул дозволяє використати співвідношення Больцмана:

$$\frac{N_d}{N_r} = e^{-\frac{w}{k_B T}}, \quad (3)$$

де: k_B – постійна Больцмана; w – приріст енергії молекули при її переході з регулярного положення в дефектне положення.

Оскільки орієнтаційне розупорядкування молекул є результатом перебудови кристалічної структури в цілому, природно вважати, що ізоτροпний зовнішній тиск p однаково впливає на енергію молекули, що знаходиться в регулярному положенні, і на енергію тієї ж молекули, що знаходиться в дефектному положенні. Тоді величина w не залежить від p . В той же час співвідношення (1) і (3) вказують на те, що:

$$w|_{T < T_\lambda} > 0, \quad w|_{T = T_\lambda} = 0, \quad w|_{T > T_\lambda} < 0, \quad (4)$$

отже, ми вважаємо

$$w = 2ak_B(T_\lambda - T), \quad (5)$$

де a – безрозмірна позитивна константа. Підставивши (5) в отриману з (2) рівність:

$$q = \left(\frac{N_d}{N_r} + 1 \right) / \left(\frac{N_d}{N_r} - 1 \right) \quad (6)$$

і скориставшись співвідношенням (3), замість (6) отримуємо:

$$q = -\coth(a\vartheta), \quad (7)$$

де $\vartheta = \frac{T_\lambda}{T} - 1$.

Нехай стан системи, що упорядковується (розупорядковується), характеризує параметр \tilde{q} , що визначає деяку її властивість, яка придбається або втрачається нею при структурному перетворенні. Тоді заданим значенням температури T і тиску p відповідає значення $\tilde{q} = \tilde{q}'$, для якого [16]:

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{q}} \right)_{T,p} \Big|_{\tilde{q}=\tilde{q}'} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial \tilde{q}^2} \right)_{T,p} \Big|_{\tilde{q}=\tilde{q}'} > 0, \quad (8)$$

де \tilde{G} – термодинамічний потенціал, що розглядається як складна функція $\tilde{G} = \tilde{G}(T, p; \tilde{q}(T, p))$. Стосовно нашого випадку [$\tilde{q} = q$, причому q виражається рівністю (7)] для термодинамічного потенціалу G кристалу, що пластифікується, замість (8) можна записати:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q} \right)_{T,p} = \chi(q + \coth(a\vartheta)), \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial q^2} \right)_{T,p} = \chi, \quad (10)$$

де позитивний множник χ не залежить від q . Останнє дозволяє отримати з (9) наступний вираз для термодинамічного потенціалу кристалу, що пластифікується:

$$G = [G] + \chi q \left(\frac{q}{2} + \coth(a\vartheta) \right), \quad (11)$$

де:

$$[G] = [G]_- \equiv G|_{q=-1} \text{ при } T < T_\lambda;$$

$$[G] = [G]_+ \equiv G|_{q=1} \text{ при } T > T_\lambda. \quad (12)$$

Незалежність множника χ від q вказує на незалежність цього множника від температури і одночасно означає незмінність опуклості профілю $G(q)$ до і після пластифікації (див. (10)). Тому якщо χ залежить від тиску, то ця залежність монотонна: протилежне рівнозначне існуванню поза

лінією $T_\lambda(p)$ деяких станів зниженої стійкості. Проте при монотонній залежності $\chi(p)$ повинен існувати тиск, при якому χ перетворюється на нуль. Отже,

$$\chi = \text{const.} \quad (13)$$

Результати та їх обговорення

З (11) витікає, що пластифікація істотно впливає на величину ізобарної теплоємності C_p кристалу:

$$C_p = [C_p] + \{C_p\}, \quad (14)$$

де:

$$[C_p] = -T \left(\frac{\partial^2 [G]}{\partial T^2} \right)_p, \quad (15)$$

$$\{C_p\} = \frac{\chi a^2 T_\lambda^2}{T^3 \sinh^4(a\vartheta)}.$$

В той же час пружні властивості кристалу не схильні до цього впливу. Для коефіцієнта

теплового розширення $\alpha = \frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ і стисливості

$\beta = \frac{-1}{V^\circ} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ [де V – молярний об'єм] маємо:

$$\alpha = \frac{1}{V^\circ} \frac{\partial^2 [G]}{\partial T \partial p}; \quad \beta = \frac{-1}{V^\circ} \left(\frac{\partial^2 [G]}{\partial p^2} \right)_T; \quad (16)$$

верхній індекс $^\circ$ тут і далі відносить відповідні величини до стандартного тиску. Згідно з (12) $[G]$ не залежить від q , тому величинам α і β властива дуже слабка температурна залежність зі стрибком у точці пластифікації:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial^2 [G]_+}{\partial T \partial p} - \frac{\partial^2 [G]_-}{\partial T \partial p} \right), \quad (17)$$

$$\Delta\beta = \frac{-1}{V^\circ} \left[\left(\frac{\partial^2 [G]_+}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 [G]_-}{\partial p^2} \right)_T \right].$$

Аналогічне співвідношення справедливе для стрибка теплоємності. Насправді з (15) витікає, що

$$\lim_{T \rightarrow T_\lambda - 0} \{C_p\} = \lim_{T \rightarrow T_\lambda + 0} \{C_p\},$$

тому для стрибка теплоємності в точці пластифікації маємо:

$$\Delta C_p = \Delta [C_p] = T \left[\left(\frac{\partial^2 [G]_-}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 [G]_+}{\partial T^2} \right)_p \right]. \quad (18)$$

Перехід у пластично-кристалічний стан є фазовим переходом I роду, близьким до переходу II

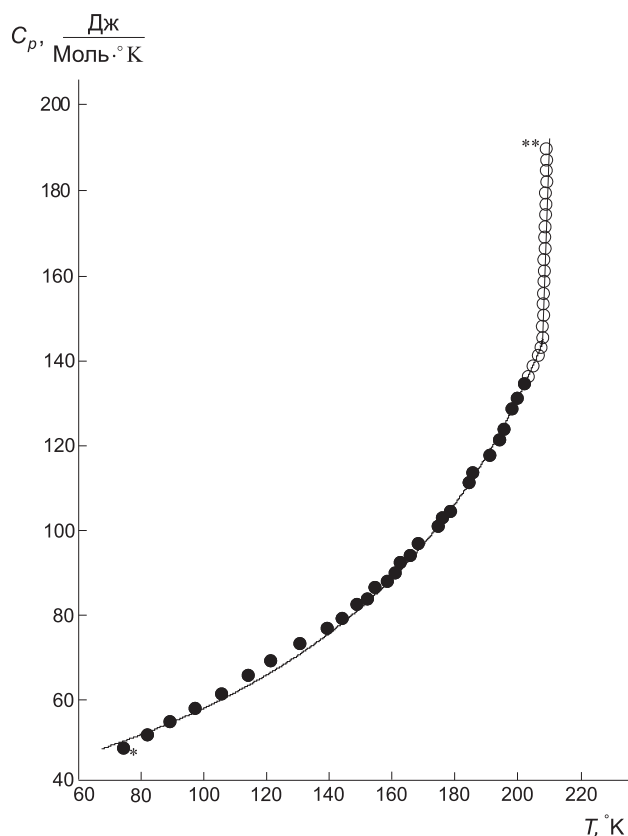


Рис. 2. Температурна залежність теплоємності адамантану: суцільна лінія – вичислення за формулами (14), (15), * – експериментальні дані [20], ** – експериментальні дані [21].

роду [17]. Співвідношення (17) і (18) вказують на те, що супроводжуючий цей перехід стрибок молярного об'єму ΔV і молярна теплота переходу Θ не залежать від параметра q . Припустивши лінійну залежність цих величин від тиску, підставимо рівності

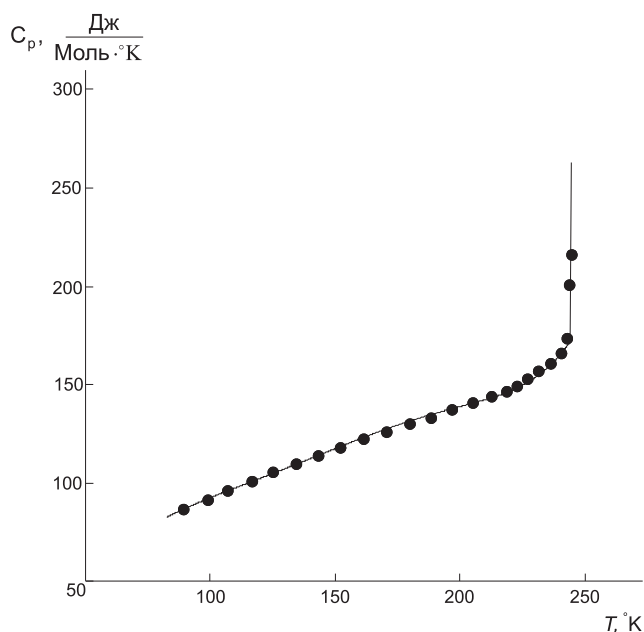


Рис. 3. Температурна залежність теплоємності фториду пентаеритритилу: суцільна лінія – вичислення за формулами (14), (15), точки – експериментальні дані [22].

$$\Delta V = \Delta V^0 + B(p - p^0), \quad \Theta = \Theta^0 + \xi(p - p^0), \quad (19)$$

де (B і ξ – константи), у рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Тоді вираз залежності температури пластифікації від тиску матиме наступний вигляд:

$$\ln \left[\frac{T_\lambda(p)}{T_\lambda^0} \right] = \frac{Bp}{\xi} + \Gamma \ln(\Theta^0 + \xi(p - p^0)), \quad (20)$$

$$\text{де } \Gamma = \frac{\Delta V^0 \xi - B(\Theta^0 + 2\xi p^0)}{\xi^2}.$$

Якщо ж додатково припустити, що

$$\frac{\xi(p - p^0)}{\Theta^0} \ll 1 \quad (21)$$

(тобто теплота переходу слабко змінюється при варіюванні тиску), то замість рівняння (20) можна отримати наближену рівність

$$T_\lambda(p) \approx T_\lambda^0 \left[1 + \frac{2\Delta V^0(p - p^0) + B(p - p^0)^2}{2\Theta^0} \right]. \quad (22)$$

Примітно, що варіант (21) має місце для «класичного» пластичного кристалу адамантану $C_{10}H_{16}$; згідно з [18, 19] температура пластифікації адамантану змінюється під тиском за квадратичним законом

$$T_\lambda(p) = 208.6 + 21.1p - 0.0734p^2$$

(тут p – в кілобарах), як це і передбачається рівнянням (22).

Окрім формули (22) з наявними в літературі експериментальними даними також добре узгоджується отриманий нами аналітичний вираз температурної залежності ізобарної теплоємності – формули (14), (15). На рис. 2 і 3 зіставлені результати вичислення за формулами (14), (15) і результати [20-22] експериментальних вимірів теплоємності адамантану ($T_\lambda^0 = 208.6\text{K}$; $\chi = 4.55 \cdot 10^{-7}$; $a = 48.967$) і фториду пентаеритритилу ($T_\lambda^0 = 244.1\text{K}$; $\chi = 6.28 \cdot 10^{-7}$; $a = 2.21$). З рис. видно, що отримані нами формули дозволяють з високою точністю описати важливу особливість кристалів, що пластифікуються, а саме, відносно плавне підвищення їх теплоємності при нагріванні поза малою околицею точки пластифікації з виключно різким (схожим на злам) переходом до стрімкого зростання теплоємності при $T \rightarrow T_\lambda$. Примітно, що так само поводить теплоємність твердих електролітів в околиці точки структурного розупорядкування [23].

Висновки

Запропонована феноменологічна модель переходу «непластична фаза – пластична фаза» в ор-

ганічних кристалах – формули (1)-(7), (11)-(13). Застосування цієї моделі дало наступне.

1. Отриманий аналітичний вираз температурної залежності ізобарної теплоємності пластичних кристалів – формули (14), (15).

2. Обґрунтована відсутність у теплового розширення і стисливості органічних кристалів в околиці точки пластифікації будь-яких «передперехідних» аномалій, що зазвичай спостерігаються в області структурних перетворень мінеральних

речовин. Показано, що вплив пластифікації на пружні властивості органічних кристалів обмежується стрибкоподібною зміною цих властивостей в точці пластифікації – формули (16), (17).

3. Знайдена барична залежність температури пластифікації органічних кристалів – формула (20). В окремому випадку, коли теплота пластифікації слабо змінюється при варіюванні тиску – співвідношення (21), ця залежність набирає вигляду (22).

Література

1. *Staveley L.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 13, №1. – P. 351-368.
2. *Blinov L.M.* *Structure and properties of liquid crystals.* – Dordrecht: Springer, 2011. – 439 p.
3. *Америк Ю.Б., Кренцель Б.А.* *Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем.* – М.: Наука, 1981. – С. 105-117.
4. *Chandra D., Chien W.-M., Gandikotta V., Lindle D.* // *Z. Phys. Chem.* – 2002. – Vol. 216, №12. – P. 1433-1450.
5. *Pringle J., Howlett P., MacFarlane D., Forsyth M.* // *J. Mat. Chem.* – 2010. – Vol. 20, №10. – P. 2056-2062.
6. *Würflinger A.* // *Faraday Discussions of the Chemical Society.* – 1980. – Vol. 69. – P. 146-156.
7. *Kabo G.J., Blokhin A.V., Charapennikau M.B. et al.* // *Thermochim. Acta.* – 2000. – Vol. 345, №1/3. – P. 125-133.
8. *Черепенников М.Б., Кабо Г.Я., Блохин А.В., Гусаков А.Г.* // *Журн. физ. химии.* – 2003. – Т. 77, №3. – С. 428-433.
9. *Блохин А.В.* *Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Вып. 2.* – Мн: БГУ, 2003. – С. 200-229.
10. *Wunderlich B.* *Thermal analysis of polymeric materials.* – Berlin/Heidelberg: Springer, 2005. – P. 169-175.
11. *Rey R.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 112, №2. – P. 344-357.
12. *Vega C., Paras E., Monson P.* // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 97, №11. – P. 8543-8548.
13. *Bazyleva A.B., Kabo G.J., Blokhin A.V.* // *Phys. B: Cond. Matt.* – 2006. – Vol. 383, №2. – P. 243-252.
14. *Шабловский Я.О.* // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2011. – Т. 2, №1. – С. 11-19.
15. *Westrum E., McCullough J.* *Thermodynamics of crystals. In: Physics and chemistry of the organic solid state.* – N.Y.: Wiley Interscience, 1963. – P. 89.
16. *Шабловский Я.О.* // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2010. – Т. 11, №3. – С. 631-645.
17. *Chandra D., Ding W., Lynch R., Tomlinson J.* // *J. Less Common Metals.* – 1991. – Vol. 168, №1. – P. 159-167.
18. *Liu N.-I., Jonas J.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1972. – Vol. 14, №5. – P. 555-558.
19. *Herbstein F.* // *J. Molec. Struct.: THEOCHEM.* – 1996. – Vol. 374, №1-3. – P. 111-128.
20. *Westrum E.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1961. – Vol. 18, №1. – P. 83-85.
21. *Vakili-Nezhaad G.* *Thermodynamic properties of diamondoids. In: Molecular building blocks for nanotechnology.* – Springer, 2007. – P. 7-28.
22. *Westrum E.* // *Pure & Appl. Chem.* – 1961. – Vol. 2, №1-2. – P. 241-249.
23. *Schmalzried H.* // *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chemie.* – 1980. – Bd. 84, №2. – S. 120-124.

Надійшла до редакції 23.03.2010 р.