

Одно из важнейших направлений физики твёрдого тела – исследование фазовых переходов (ФП), в особенности их природы и эволюции в твёрдых телах, включая полимеры и длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК). Однако дисперсия характеристик полимеров на молекулярном и надмолекулярных уровнях организации приводит к заметному размытию параметров ФП. Это существенно затрудняет установление закономерностей фазовых превращений в зависимости от структуры полимеров. В этой связи изучение ФП в молекулярных кристаллах цепочечного строения позволяет установить обобщающие количественные закономерности структуры/свойств, поскольку в настоящее время исследования могут быть проведены на модельных химически бездефектных гомологических рядах n-алканов со степенью очистки до 99.9%.

Наиболее часто используют ДМК n-алканов $CH_3(CH_2)_nCH_3$ с числом метиленовых групп в цепи $n = 20 \div 40$, при кристаллизации которых из расплавов или растворов образуются стопки из наслоённых друг на друга многочисленных наноламелей, толщиной в единицы нанометров (см. рис.1). Поперечные размеры ламелей могут достигать десятков микрометров [1]. Регулярные транс-последовательности в сердцевинах ламелей в зависимости от n числа метиленовых групп, условий кристаллизации и температуры образца могут образовывать моноклинные, триклинные, орторомбические и гексагональные кристаллические ячейки.

Объектами исследования в работе являются трикозан $C_{23}H_{48}$, тетракозан $C_{24}H_{50}$ и пентакозан $C_{25}H_{52}$. Кристаллизация трикозана и пентакозана сопровождается образованием орторомбической субъячейки (см. рис.2), а тетракозана – триклинной субъячейки (см. рис.3).

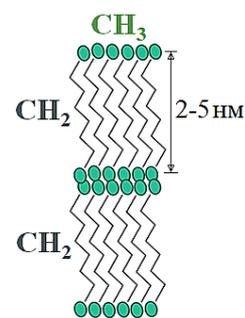


Рисунок 1.

Схема строения кристалла.

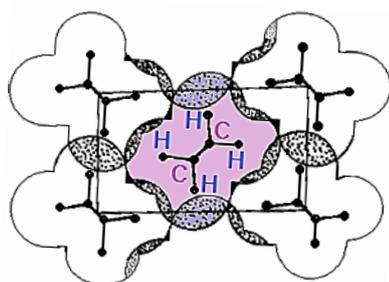


Рисунок 2. Орторомбическая ячейка.

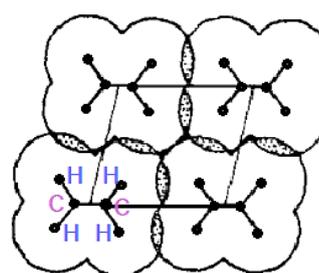


Рисунок 3. Триклинная ячейка.

Известно [2], что в процессе перехода n-алканов из твёрдого состояния в расплав наблюдается 2 типа ФП: 1) твердофазный структурный переход I рода (ФП-1) при $T_{ФП-1} < T_{пл}$ и 2) переход типа порядок – беспорядок при $T_{пл}$ (плавление n-алкана).

В нашу задачу входило исследование кинетики развития твердофазного перехода ФП-1, связанного с изменением типа симметрии элементарных кристаллографических ячеек – для наших образцов это превращение исходных элементарных субъячеек в гексагональные.

Одним из эффективных методов исследования ФП n-алканов является ИК-Фурье спектроскопия, поскольку ИК-спектр поглощения существенно зависит от типа симметрии кристаллографических ячеек. При воздействии широкого спектра ИК-излучения на n-алканы происходит возбуждение определённых функциональных групп в молекулах (в нашем

случае – метиленовых групп CH_2 в транс-зигзагах и концевых групп CH_3), что приводит к появлению характеристических полос поглощения, соответствующих различным колебаниям этих групп.

Сопоставление частот характеристических колебаний ИК-спектра с имеющимися в литературе данными для частот маятниковых и деформационных колебаний CH_2 -групп и валентных колебаний C-H связей действительно свидетельствует о том, что в $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ и $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ кристаллы имеют орторомбические элементарные ячейки при комнатной температуре, а в $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ – триклинные ячейки. При $T > T_{\text{ФП-1}}$ ИК-спектры свидетельствуют о переходе исходных ячеек в гексагональные, поскольку происходят изменения частот маятниковых и деформационных колебаний CH_2 -групп в соответствии с имеющимися литературными данными [3] (см. табл.1).

Таблица 1. Значения частот изучаемых колебаний для рассматриваемых образцов

Соединения, химическая формула	ν маятниковых колебаний CH_2 , см^{-1}		ν деформационных (ножничных) колебаний CH_2 , см^{-1}	
	Исходная	Гексагон.	Исходная	Гексагон.
Ячейка				
Трикозан $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	720, 729	721	1464, 1472	1468
Тетракозан $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	718	720	1472	1466
Пентакозан $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	719, 729	720-721	1463, 1472	1468

Для выявления кинетики развития размытого ФП-1 было получено большое количество спектров при ступенчатом повышении температуры с шагом 0,1К от 294К до 320,8К. О структурных превращениях в области ФП-1 судили по характеру изменений частот маятниковых и деформационных колебаний групп CH_2 в областях 720-730 см^{-1} и 1460-1470 см^{-1} , соответственно, (см. рис.4,6,8). В данных областях спектра проявляется особенность орторомбических ячеек в наличии дублетов полос.

Рис.4 для $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ демонстрирует, что вместо дублетов полос 719,6/729 см^{-1} и 1463,8/1472,6 см^{-1} , характерных для исходных образцов с орторомбическими ячейками, в области ФП-1 при $T \approx 40,5 - 41,0$ °С появляются одиночные полосы $\nu = 721,3$ см^{-1} и $\nu = 1468,5$ см^{-1} , характерные для гексагональных элементарных ячеек. В области ФП-1 происходит изменение площади полосы $\nu = 719,6$ см^{-1} $\Delta S = 0,19$ (см. рис.5).

В образце $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ частота маятниковых колебаний $\nu = 717$ см^{-1} в исходной триклинной ячейке постепенно в температурном интервале ФП-1 при $T \approx 46,0 - 47,4$ °С переходит в полосу $\nu = 720,5$ см^{-1} , характерную для гексагональных ячеек (см. рис.6). Соответствующее изменение площади полосы $\Delta S = 0,42$ (см. рис.7), что свидетельствует о необходимости затрат большей энергии для перестроения.

На рис.8 для $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ продемонстрировано, что вместо дублетов полос 719,7/729,8 см^{-1} и 1463,2/1472,7 см^{-1} в исходных орторомбических ячейках в области ФП-1 при $T \approx 47,0 - 47,8$ °С появляются одиночные полосы $\nu = 720,9$ см^{-1} и $\nu = 1468,8$ см^{-1} , характерные для гексагональных элементарных ячеек. В области ФП-1 происходит резкое изменение площади полосы $\nu = 719,7$ см^{-1} $\Delta S = 0,44$ (см. рис.9).

Эти данные являются прямыми ИК-спектроскопическими подтверждениями размытого структурного фазового перехода I рода в узком температурном интервале, что и являлось целью наших исследований.

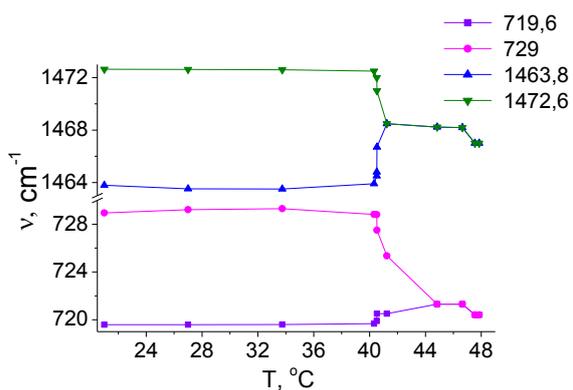


Рисунок 4. Изменение частот $C_{23}H_{48}$.

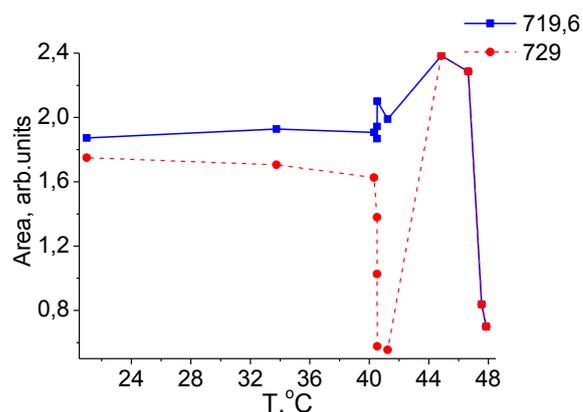


Рисунок 5. Температурная зависимость площади полос ($T_{melt} = 47,4^{\circ}C$).

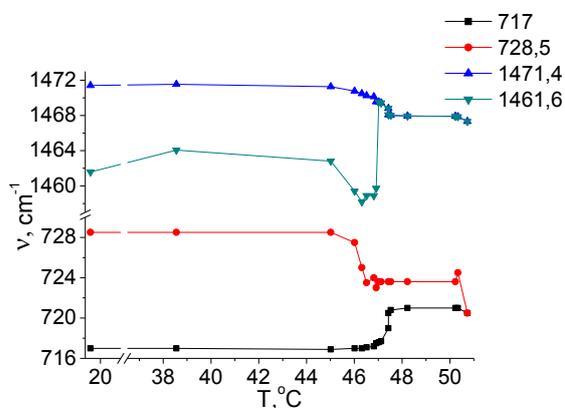


Рисунок 6. Изменение частот $C_{24}H_{50}$.

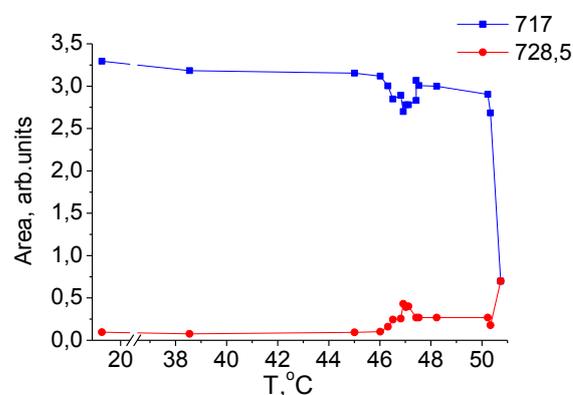


Рисунок 7. Температурная зависимость площади полос ($T_{melt} = 51,1^{\circ}C$).

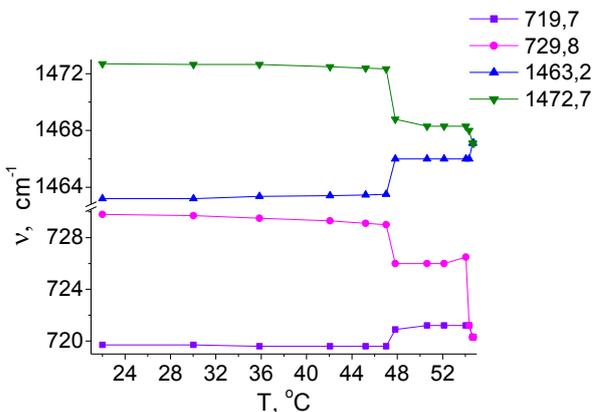


Рисунок 8. Изменение частот $C_{25}H_{52}$.

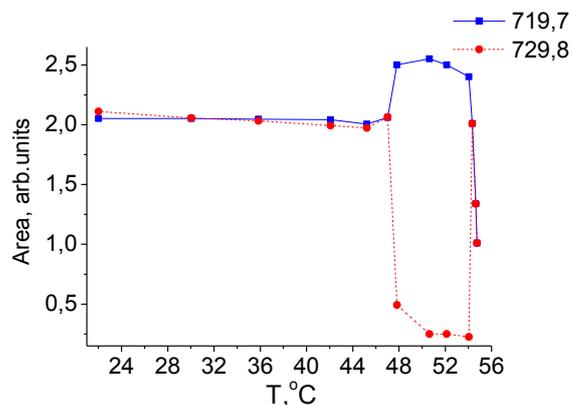


Рисунок 9. Температурная зависимость площади полос ($T_{melt} = 53,3^{\circ}C$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. — М.: «Наука», 1971. — 424 с.
2. Егоров В.М., Марихин В.А., ФТТ, 2016, т.58, вып.12, 2482-2487
3. Koenig I.L. Spectroscopy of polymers. — Washington: «American Chemical Society», 1992. — 325 p.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий»