

НАБЛЮДЕНИЕ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ФЕНАНТРЕНЕ ПО СПЕКТРАМ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ

Г. Н. Жижин и Н. И. Багданскис

Исследованы спектры ИК поглощения в области $30-3000\text{ см}^{-1}$ монокристаллических образцов фенантрена в окрестности размытого фазового перехода ($335-355^\circ\text{ К}$). Измерено уменьшение расстояния между компонентами дублета в области 500 см^{-1} с повышением температуры. ИК дихроизм сохраняется в обеих кристаллических модификациях. Наблюдались изменения низкочастотных ($\leq 160\text{ см}^{-1}$) колебаний. Обсуждается природа наблюдавшихся изменений в спектрах.

1. Размытый фазовый переход ($335-355^\circ\text{ К}$) в кристаллическом фенантрене оживленно дискутируется в литературе [1, 2] и исследуется разнообразными физическими методами [1]. Предположение о связи перехода с внутримолекулярной перегруппировкой [1] естественно на-

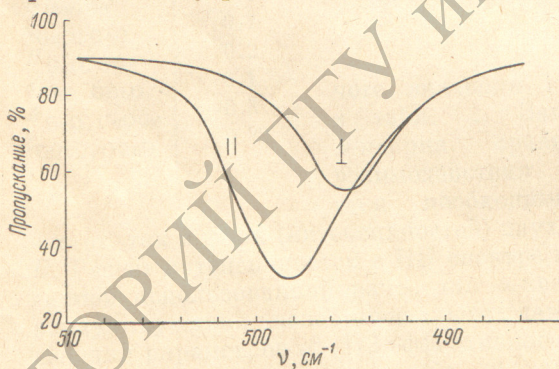


Рис. 1. Дублет в области 500 см^{-1} в ИК спектре монокристаллического (II) фенантрена в поляризованном свете.

талькивает на мысль о необходимости его спектроскопического изучения. В спектре ИК поглощения должно было бы проявиться изменение пространственной конфигурации молекулы и особенности кристаллической структуры до и после перехода [3].

Большой интерес, кроме того, представляет спектроскопическое изучение динамики фазового перехода. Обычно спектроскописты исследуют особенности спектров кристаллических фаз до и после перехода [3], и

почти никогда — в пределах самой области перехода, так как переходы в большинстве молекулярных кристаллов происходят в очень узком интервале температур. В этом отношении фенантрен представляет очень удобный объект исследования из-за большой области температур, где происходит переход. Его ИК спектр в низкотемпературной кристаллической модификации (II) хорошо изучен [4].

2. Для опытов был взят тщательно очищенный препарат фенантрена. Монокристаллические образцы выращивались в кювете из КВг с толщиной слоя 5 мкм при визуальном контроле в скрещенных поляроидах. Измерения спектров ИК поглощения проводились на спектрометрах Хитачи-225 ($400-3000\text{ см}^{-1}$) и Хитачи FIS-21 ($30-160\text{ см}^{-1}$). Поляризатор ИК излучения в Хитачи-225 устанавливался перед выходной щелью. Температура стабилизировалась с точностью $\pm 0.1^\circ$.

Изменения в средней ИК области спектра во время фазового перехода были замечены лишь при тщательном изучении контуров полос в поляри-

зованном свете. На рис. 1 для примера показан дублет в области 500 см^{-1} , компоненты которого имеют противоположную поляризацию. Расстояние между компонентами (Δ) и оказалось чувствительным к фазовому переходу: оно заметно уменьшается при переходе от кристалла II к кристаллу I. Ширины компонентов ($\sim 6 \text{ см}^{-1}$) в процессе перехода практически не изменяются.

На рис. 2 приведен график зависимости Δ одного из четырех исследованных образцов от температуры при ее повышении и понижении в области фазового перехода. В пределах погрешностей эксперимента ($\pm 0.25 \text{ см}^{-1}$) «гистерезис» Δ от T отсутствует. Отметим, что Δ при 80 и 325° К практически одинаковы и убывают только при фазовом переходе. На остальных трех образцах наблюдалась практически такая же зависимость Δ от T , некоторое отличие было лишь в величине Δ_{max} , что связано, по-видимому, с иной ориентацией монокристаллических образцов.

Фазовый переход проявляется и в низкочастотной (кристаллической) области спектра, где наблюдалось смещение полосы 140 до 135 см^{-1} при переходе от кристалла II к кристаллу I.¹

3. Сохранение дихроизма в высокотемпературной модификации отвергает предположение об ориентационном разупорядочении молекул в ней [5].

По данным работы [4], дублет в области 500 см^{-1} относится к компонентам давидовского расщепления полосы поглощения молекулярного колебания (момент перехода перпендикулярен плоскости молекулы). Дублетов действительно следовало ожидать, так как в элементарной ячейке кристалла II содержится две молекулы [6]. Если это отнесение верно, то изменение величины расщепления Δ в процессе фазового перехода можно связать с изменением относительной ориентации молекул в элементарной ячейке, что должно было бы привести к изменению давидовского расщепления в предположении о диполь-дипольном резонансном взаимодействии. Оценки показывают, что столь заметное изменение Δ вряд ли можно ожидать из-за внутримолекулярной перегруппировки, обсуждавшейся в [1], где названный эффект привел бы к изменению углов между диполями на величину $\sim 1-2^\circ$.

Есть, однако, сомнения в том, что названный дублет давидовский. В [4] при анализе всего колебательного спектра фенантрена для колебаний класса B_1 не хватило восьми частот в спектре. Не исключено, что наблюдавшийся дублет — это близко расположенные фундаментальные частоты классов B_1 и B_2 , которые к тому же должны быть поляризованы противоположным образом. Если верна эта интерпретация дублета, то наблюдавшееся изменение Δ есть не что иное, как сдвиг одного из компонентов дублета (положение другого практически не меняется в процессе фазового перехода), что может быть согласовано с гипотезой [1].

В настоящее время ведутся исследования кристаллических растворов для интерпретации природы дублета.

Благодарим за дискуссии В. М. Аграновича и О. А. Дубовского.

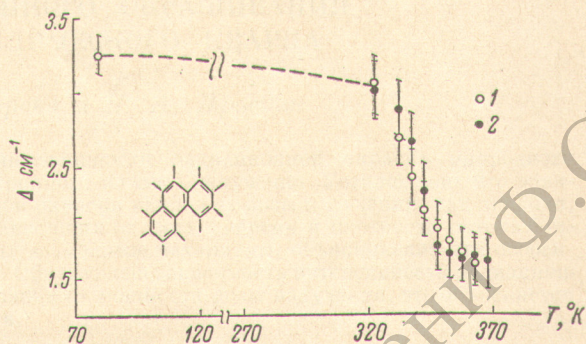


Рис. 2. Температурная зависимость Δ в окрестности фазового перехода.

1 — прямой ход, 2 — обратный

¹ В измерениях спектров в средней и длинноволновой ИК областях принимали участие студенты ЛГУ Е. Л. Терпугов и Б. А. Гришковский.

Литература

- [1] D. H. Spielberg, R. A. Arndt, A. C. Damask, I. Lefkowitz. J. Chem. Phys., *54*, 2597, 1971.
- [2] K. Chiang, P. Forsyth, L. Morrison, J. B. Cohen, J. W. Kaufman. Phys. Letters, *30A*, 531, 1969.
- [3] Г. Н. Жижин. Кристаллография, 1973.
- [4] V. Schettino, N. Neto, S. Califano. J. Chem. Phys., *44*, 2724, 1966.
- [5] Г. Н. Жижин, Ю. Е. Лозовик, М. А. Москалева, А. Усманов. ДАН СССР, *190*, 301, 1970.
- [6] J. Trotter. Acta Cryst., *16*, 605, 1963.

Поступило в Редакцию 15 сентября 1971 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны