

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ ЦИКЛОГЕКСАНА И ДЕЙТЕРОЦИКЛОГЕКСАНА ПО ФОНОННЫМ СПЕКТРАМ

Э. И. Мухтаров, В. Н. Роговой, Ю. Н. Красюков и Г. Н. Жижин

По температурной зависимости фононных КРС спектров анизотропных кристаллов циклогексана и дейтероциклогексана впервые показано, что переориентация молекул вокруг оси C_3 активируется до фазового перехода в пластический кристалл. Расчет частот и форм колебаний решетки проведен с применением атом-атомных потенциалов.

Введение

Кристаллический циклогексан служил за последние 10—15 лет объектом многочисленных спектральных исследований [1—6]. Интерес этот вызван полиморфизмом и необычными свойствами высокотемпературной — пластической модификации (кристалл I), называемой еще «ротационно-кристаллической» [7].

При упорядоченном расположении центров тяжести молекул (правильная кубическая решетка) их ориентации хаотичны и изменяются во времени. Для пластической фазы характерна малая энтропия плавления (2.286 э. е.), свидетельствующая об «освобождении» только поступательных степеней свободы и о разрушении трансляционного порядка при плавлении, тогда как ориентационный порядок разрушен в пределах самой пластической фазы из-за термически активированных переориентаций молекул [1]. При понижении температуры пластического кристалла после изотермического фазового перехода (186.1 К) он превращается в анизотропный, моноклинный кристалл (кристалл II) с фиксированной ориентацией молекул.

Из данных по ширине линии ЯМР [8] известно, что при температуре выше 150 К сужение линии обусловлено активацией вращательных переориентаций молекул вокруг оси C_3 (свободной молекулы). Активационный барьер этих переориентаций, по-видимому, достаточно велик (> 2 ккал/моль) и не мог быть определен из температурной зависимости ширины линий ИК поглощения, соответствующих внутримолекулярным колебаниям [1]. Представляло интерес найти проявление этого эффекта в фононном спектре кристалла II, активном в КРС и непосредственно связанном с молекулярными либрациями.

Для суждения о принадлежности частот к тем или иным типам поворотов (либраций) следует располагать надежно интерпретированным спектром и данными о формах колебаний. Наличие расчетной модели и данных о структуре кристалла II позволяют детально проанализировать его фононный спектр (спектр малых частот), а также его изменения при приближении к точке фазового перехода со стороны низких температур.

В настоящей работе исследована температурная зависимость фононного спектра КРС циклогексана и дейтероциклогексана в широком интервале температур, включая ближайшую окрестность фазового перехода (кристалл II—кристалл I), и рассчитан фононный спектр низкотемпературной кристаллической модификации этих веществ.

Условия эксперимента

В области $40 \div 200 \text{ см}^{-1}$ КРС спектры (рассеяние вперед) кристаллического циклогексана и дейтероциклогексана регистрировались на дифракционном спектрофотометре ДФС-24. В качестве возбуждающей использовалась линия 488 нм аргонового ионного лазера. Точность измерения частот $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Ампулы с веществами помещались в металлический вакуумный криостат, в котором для проведения точных температурных измерений ($\pm 0.05^\circ$) медный держатель образца с нагревателем был отделен от азотной ванны стальным тонкостенным переходником. В интервале 115–185 К температура образца изменялась со скоростью $15^\circ/\text{час}$, а в окрестности фазового перехода — со скоростью $0.5^\circ/\text{час}$.

Результаты и их обсуждение

1. Анизотропия вращательных переориентаций циклогексана вблизи фазового перехода. На рис. 1 показана температурная зависимость фононных спектров КРС циклогексана и дейтероциклогексана в области 115–180 К. Там же приведена интерпретация переходов, полученная на основании расчета и проверенная по изотопическим соотношениям.

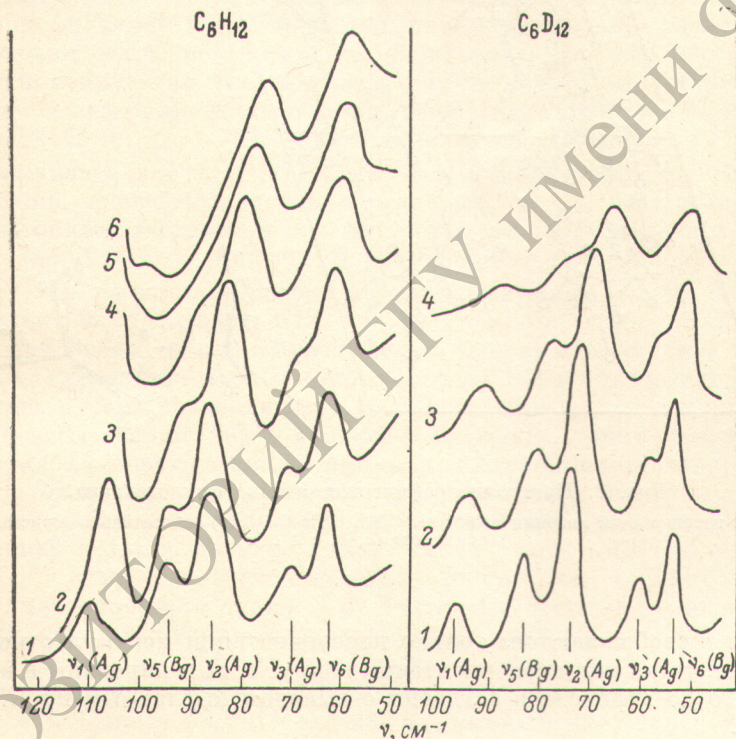


Рис. 1. Температурная зависимость фононных спектров КРС.

Циклогексан (C_6H_{12}): 1, 2 — 115, 3 — 140, 4 — 160, 5 — 170, 6 — 180 К; дейтероциклогексан (C_6D_{12}): 1 — 115, 2 — 140, 3 — 160, 4 — 180 К. Кривая 1 (C_6H_{12}) получена с фильтром для устранения плазменной линии (105 см^{-1}).

Из температурной зависимости прежде всего видно, что линии ν_3 и ν_5 циклогексана и аналогичная пара в спектре дейтероциклогексана быстрее других уширяются и убывают по интенсивности по мере приближения к фазовому переходу. При температурах 160–170 К (за 20–30° до точки перехода) они становятся практически не наблюдаемыми.

Из расчета форм колебаний следует, что линии $\nu_3(A_g)$, $\nu_5(B_g)$ относятся к колебаниям с существенным участием поворотов вокруг оси w (C_3 — в свободной молекуле), близкой к кристаллографической оси c^* (рис. 2).

По-видимому, барьер вращательных переориентаций относительно этой оси (≥ 2 ккал/моль [1]) ниже, чем относительно осей u и v , вследствие чего убывание интенсивностей и уширение соответствующих фоновных линий происходит задолго до перехода.

Линии ν_1 (A_g , поворот вокруг оси u), ν_2 (A_g , поворот вокруг оси v), ν_3 (B_g , поворот вокруг оси u) отчетливо сохраняются в спектре до температур, отличающихся от точки перехода не более чем на 0.2° . Эти переориентации существенно затруднены упаковкой молекул в кристалле (рис. 2). Они «освобождаются» только при переходе в пластический кристалл. В этом случае все линии КРС спектра, показанные на рис. 1, переходят в бесструктурное крыло релеевского рассеяния. Полученные нами данные позволяют утверждать, что при фазовом переходе в пластический

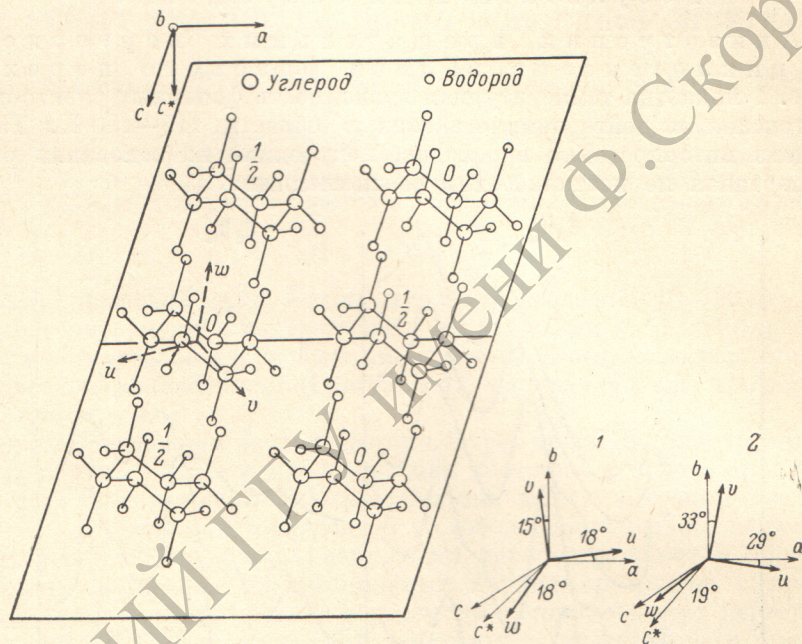


Рис. 2. Кристаллографическая ячейка циклогексана.

Ориентация главных осей инерции молекулы C_6H_{12} (1) и C_6D_{12} (2) относительно кристаллографических осей (a , b , c и c^*).

кристалл «освобождаются» только переориентации молекул относительно осей u и v , тогда как переориентации вокруг w активированы в кристалле II задолго до перехода в согласии с выводом, сделанным по ЯМР спектрам [8].

Близкая к описанной ситуация имеет место в кристаллическом 1,2-дихлорэтано, когда при фазовом переходе (177 К) в высокотемпературную модификацию молекулярное вращение вокруг оси Cl—Cl становится почти свободным, а «подготавливается» оно еще в низкотемпературной фазе задолго до перехода. Замечено это явление было по температурной зависимости фоновного КРС спектра [9].

2. Интерпретация фоновного спектра кристалла II циклогексана и дейтероциклогексана. Исходя из структуры кристалла II (пространственная группа C^2/c , $z=4$ [10]), можно ожидать 9 оптически активных кристаллических колебаний, из которых 3 трансляционных колебания ($2A_u + B_u$) активны только в ИК поглощении, а 6 либрационных колебаний ($3A_g + 3B_g$) — только в КРС.

Фононный спектр циклогексана и дейтероциклогексана в приближении жестких молекул¹ рассчитывался методом атом-атомных потенциалов, который был с успехом использован для ряда органических кристаллов [12]. Потенциал взаимодействия был выбран в форме $-Ar^{-6} + B \exp(-\alpha r)$. При расчете были использованы различные параметры потенциальной кривой. Наилучшее совпадение рассчитанного и экспериментального спектров дает потенциал Вильямса [13], где для С—С взаимодействий $A=505$ ккал·Å⁶/моль, $B=61\,900$ ккал/моль, $\alpha=3.60$ Å⁻¹; для С—Н взаимодействий $A=128$ ккал·Å⁶/моль, $B=11\,000$ ккал/моль, $\alpha=3.67$ Å⁻¹ и для Н—Н — $A=32$ ккал·Å⁶/моль, $B=2630$ ккал/моль, $\alpha=3.74$ Å⁻¹. Координаты атомов и параметры элементарной ячейки, определенные при 115 К с достаточно высокой точностью ($R=0.061$), взяты из работы [10], радиус учета межмолекулярных атом-атомных взаимодействий — 10 Å. Элементы динамической матрицы рассчитывались с помощью аналитического дифференцирования энергии решетки по смещениям центра тяжести и угловым поворотам вокруг осей инерции молекулы. Схема расчета подробно описана в работах [7, 12].

Фононный спектр рассчитывался также с использованием структуры, соответствующей минимуму энергии решетки для данного набора параметров атом-атомного взаимодействия. Процедура минимизации выполнялась при фиксированных значениях параметров элементарной ячейки и при условии сохранения симметрии кристалла. Как оказалось, структура, минимизирующая энергию решетки, незначительно отличается от определенной экспериментально (угол поворота молекул $\sim 2^\circ$), а энергия решетки $U(115\text{ К})_{\text{расч.}} = -11.5$ ккал/моль хорошо согласуется с измеренной экспериментально $U(186\text{ К})_{\text{эсп.}} = -11.0$ ккал/моль [14].

В таблице приведены экспериментальные² и рассчитанные частоты (см⁻¹), изотопический сдвиг и отношения частот циклогексана и дейтероциклогексана. Здесь же приведены рассчитанные формы колебаний. Величины $\sqrt{I_D/I_H}$ рассчитаны исходя из соответствующей формы колебаний.

Поскольку исследовался КРС спектр поликристалла, то поляризационные измерения, обычно применяемые для интерпретации, провести не удалось, а отнесение экспериментальных частот к определенным типам проводилось путем сравнения их с рассчитанными с учетом приведенных в таблице соотношений. Все 5 наблюдаемых в КРС линий, соответствующих фононному спектру циклогексана и дейтероциклогексана, удалось достаточно однозначно сопоставить с рассчитанными частотами. Шестая частота, не наблюдавшаяся в нашем спектре КРС, была получена экстраполяцией к 115 К частоты линии 138 см⁻¹ при 4.2 К [3] и 128 см⁻¹ при 77 К [4] (получено значение около 120 см⁻¹, см. таблицу).

В таблице приведены также 3 рассчитанные частоты трансляционных колебаний, которые должны быть активными в длинноволновых ИК (ДИК) спектрах. Однако в существующих трех исследованиях ДИК спектров кристаллического циклогексана [3, 5, 6] обнаружено только 2 частоты — 63 и 98 см⁻¹. Полоса 98 см⁻¹ однозначно интерпретируется как $\nu_7 (A_u)$, тогда как для двух расчетных ν_8 и ν_9 остается только одно экспериментальное значение — 63 см⁻¹. Из расчета видно (см. таблицу), что ν_8 и ν_9 очень близки по величине и становятся заметно различающимися только при использовании структуры, минимизирующей энергию решетки. В этом случае к экспериментальной частоте ближе $\nu_9 (B_u)$, что и послужило основанием для приведенной в таблице интерпретации. Вообще же, не исключено, что полосы этих двух колебаний налагаются в ДИК спектре друг на друга.

¹ Это приближение достаточно хорошее, так как самая низкая частота внутримолекулярных колебаний циклогексана составляет 240 см⁻¹ [2, 11], что вдвое больше самых высоких частот фононов.

² В интервале 115–180° все частоты КРС спектра убывают с повышением температуры на 10–15 см⁻¹.

	Эксперимент (415 К)				Расчет (415 К)						
	C ₆ H ₁₂	C ₆ D ₁₂	Δν	ν _H ν _D	C ₆ H ₁₂ *	C ₆ D ₁₂ *	Δν	ν _H ν _D	√ $\frac{I_D}{I_H}$	форма колебаний, %	
										C ₆ H ₁₂	C ₆ D ₁₂
A _g { ν ₁ ν ₂ ν ₃	110	97	13	1.134	90	80	10	1.125	1.135	82R _u	17R _w
	85	75	10	1.133	82	72	10	1.139	1.137	93R _p	7R _w
	69	61	8	1.131	65	58	7	1.121	1.119	18R _u	6R _p , 76R _w
B _g { ν ₄ ν ₅ ν ₆	120**	—	—	—	104	92	12	1.130	1.135	68R _u	30R _p , 2R _w
	92	83	9	1.108	84	75	9	1.120	1.119	5R _u	17R _p , 78R _w
	62	54	8	1.149	63	55	8	1.145	1.143	25R _u	52R _p , 23R _w
A _u { ν ₇ ν ₈	98 [5, 6]	—	—	—	93	87	6	—	—	3T _a , 97T _c *	3T _a , 97T _c *
	—	—	—	—	56	51	3	—	—	97T _a , 3T _c *	97T _a , 3T _c *
B _u ν ₉	63 [3]	—	—	—	57	53	4	—	—	100T _{b}}	100T _{b}}

* Спектр рассчитан с использованием структуры, минимизирующей энергию решетки.

** Значение частоты получено экстраполяцией к 415 К частот 138 см⁻¹ при 4,2 К и 428 см⁻¹ при 77 К [3, 4].

Таким образом, располагая формами кристаллических колебаний, активных в КРС, и исследуя температурную зависимость фононных спектров при приближении к фазовому переходу снизу по температуре, мы смогли получить дополнительные к ЯМР данные об анизотропной переориентации молекулы циклогексана и дейтероциклогексана в кристалле, которая в кристалле I становится изотропной. Расчет фононного спектра кристалла II, насколько известно, нами выполнен впервые.

Литература

- [1] Г. Н. Жижин, А. Усманов. ФТТ, *13*, 1538, 1971.
- [2] Х. Е. Стерин, А. В. Бобров, Г. Н. Жижин. Опт. и спектр., *18*, 905, 1965.
- [3] В. Н. Роговой, Г. Н. Жижин, ФТТ, *17*, 376, 1975.
- [4] Б. П. Невзоров, А. В. Сечкарев. Изв. вузов, физика, № 2, 75, 1971.
- [5] Y. A. Sataty, A. Ron. Chem. Phys. Lett., *25*, 384, 1974.
- [6] В. Wuncke, A. Hadni. Proc. Int. Conf. Phonons. Rennes, France, 1971, ed by M. A. Nusimovici. Flammarion Sciences, Paris, p. 228, 1971.
- [7] А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. «Наука», М., 1971.
- [8] E. A. Andrew, R. G. Eades. Proc. Roy. Soc., *A216*, 398, 1953.
- [9] A. Ozoga, T. Nakagawa, M. Ito. Bull. Chem. Soc. Japan, *45*, 95, 1972.
- [10] R. Kahn, R. Fourme, D. Andre, M. Renaud. Acta Cryst., *B29*, 131, 1973.
- [11] Э. И. Мухтаров, А. А. Пичурин. Опт. и спектр., *6*, 1143, 1973.
- [12] А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров. Опт. и спектр., *16*, 1027, 1969.
- [13] D. E. Williams. J. Chem. Phys., *47*, 4680, 1967.
- [14] A. Bondy. J. of Chem. and Eng. Data, *8*, 311, 1963.

Поступило в Редакцию 24 августа 1978 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Б. СКОРИНЫ