

Б. И. ОБМОИН, Н. К. МОРОЗ, И. А. БЕЛИЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДОЙ *d*-КАМФАРЕ МЕТОДОМ Я.М.Р. ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 26 III 1971)

Известно, что в *d*-камфаре при атмосферном давлении имеется фазовый переход около 243° К. При увеличении температуры ромбическая модификация переходит в кубическую (1). Этот переход совпадает по температуре с появлением молекулярного вращения, что показано измерением диэлектрической проницаемости (2), а также исследованием методом я.м.р. (3). Бриджмен (4) изучил *P* — *T*-диаграмму *d*-камфары в интервале температур 273—473° К до давления 50 000 кГ/см². Из сопоставления его данных с результатами работы (1) можно заключить, что переход из кубической модификации в ромбическую при комнатной температуре происходит примерно при 2700 кГ/см². При этом же давлении следует ожидать и резкого затормаживания вращения, если вращение «глобульных» молекул в *d*-камфаре характерно лишь для кубической модификации. В работе (5) методом я.м.р. исследовалось влияние давления на вращение молекул при 300° К. Однако в ней отсутствуют какие-либо данные о фазе, в которой молекулы неподвижны, а давление, при котором начинается переход (5000 кГ/см²) почти в два раза превышает давление, найденное Бриджменом при этой температуре.

В настоящей работе методом я.м.р. детально исследовано влияние высокого гидростатического давления на вращение молекул при комнатной температуре (295° К). Измерения проводились в бомбе, показанной на рис. 1. Давление создавалось путем приложения усилия прессы к штоку 1, а через него к поршню 4 с О-образным уплотнением. Обтюратор 8, поджимаемый гайкой 9, также имеет О-образное уплотнение. Поршень и обтюратор имеют по одному электровводу 5, представляющему собой конус с изоляцией из чертежной кальки. На поршне крепится манганиновый манометр 6, а на обтюраторе смонтирована высокочастотная катушка 7, в которую помещается исследуемый образец. Вторые концы высокочастотной катушки и манганинового манометра выведены на корпус. Наружный диаметр бомбы 27 мм, диаметр рабочего канала равен 10 мм. Все детали бомбы изготовлены из облагороженной бериллиевой бронзы марки БР-Б2. Только шток 1 сделан из термообработанной стали ХВГ. После создания давления стальной шток 1 вынимается и бомба помещается между полюсами электромагнита в спектрометре. В такой бомбе при комнатной температуре многократно создавалось давление до 10 000 кГ/см². Преимуществом данной конструкции перед описанными в (5, 6) является малый наружный диаметр бомбы, что позволяет проводить исследования в серийных радиоспектрометрах.

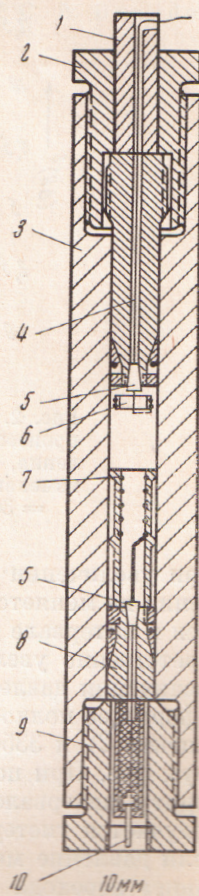


Рис. 1. Бомба высокого давления. 1 — шток, 2 — гайка, 3 — корпус, 4 — поршень, 5 — электроввод, 6 — манганиновый манометр, 7 — высокочастотная катушка, 8 — обтюратор, 9 — гайка, 10 — высокочастотный разъем

Я.м.р. наблюдался на протонах на частоте около 16 Мгц. В качестве беспротонной среды, передающей давление, использовался сероуглерод. Чтобы изолировать образцы от сероуглерода, из камфары спрессовали таблетки, которые помещали в тонкостенный стаканчик из фторопласта. Открытый конец стаканчика закрывали фторопластовой пробкой и заваривали. Такая ампула оставалась герметичной во всем диапазоне рабочих давлений.

Количество примесей в *d*-камфаре по данным газовой хроматографии не превышало 0,1 %.

В правой части рис. 2 показано изменение первой производной линии поглощения я.м.р. при температуре 295° К в зависимости от давления.

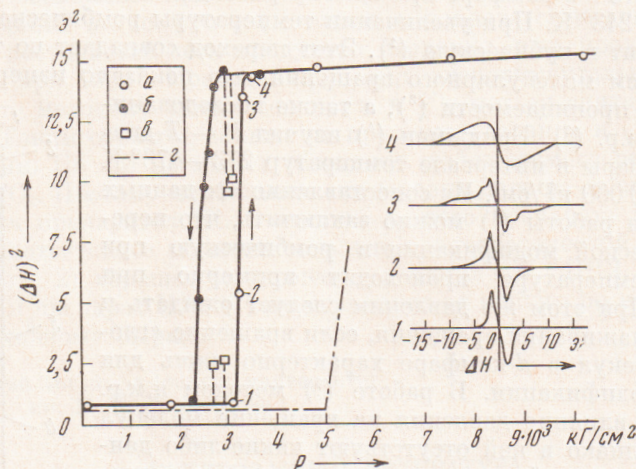


Рис. 2. Влияние давления на второй момент и первую производную линии поглощения. *a* — при увеличении давления, *б* — при уменьшении давления, *в* — при быстром изменении давления, *г* — данные работы (2). 1 — $P = 3050$ кг/см², 2 — 3250, 3 — 3350, 4 — 3550 кг/см²

При увеличении давления от атмосферного до 3200 кг/см² линия поглощения не меняется (спектр 1). Резкое изменение ширины линии наблюдается в интервале давлений 3200—3400 кг/см², второй момент при этом соответственно увеличивается от $0,8 \pm 0,1$ до 14 ± 1 э². При дальнейшем увеличении давления до 10 300 кг/см² линия незначительно расширяется, а форма ее полностью соответствует спектру 4. При давлениях 3250 кг/см² (спектр 2) и 3350 кг/см² (спектр 3) отчетливо видно сосуществование двух фаз. При понижении давления уменьшение второго момента происходит в интервале 2750—2300 кг/см². При медленном изменении давления получается гистерезис, показанный на рис. 2 сплошной толстой линией. Если давление меняется сравнительно быстро, то происходит «иницирование» перехода (точки *в*). Следовательно, можно предположить, что для данного фазового перехода возможны как «переохлаждение», так и «перегрев» по давлению и их величина зависит от скорости изменения последнего.

Давление, при котором происходит «вращательный переход», хорошо согласуется с данными Бриджмена (4), но значительно отличается от результатов работы (5), которые показаны на рис. 2 штрих-пунктирной линией. Теоретическое значение второго момента для *d*-камфары с жесткой решеткой и вращающимися метильными группами равно 13 э² (3). В нашем эксперименте при давлении 10 300 кг/см² величина второго момента равна 15 ± 1 э². Это расхождение, по-видимому, связано с дополнительным вкладом во второй момент за счет межмолекулярных взаимодействий.

Авторы выражают благодарность Д. С. Миринскому за внимание к работе, Э. В. Матизену и И. Е. Паукову за обсуждение результатов, С. М. Жидко и Б. Д. Зильберману за помощь при проведении экспериментов.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
22 III 1971

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Физика и химия твердого состояния органических соединений, М., 1967.
² W. A. Yager, S. O. Morgan, J. Am. Chem. Soc., **57**, 11, 2071 (1935). ³ J. E. Anderson, W. P. Slichter, J. Chem. Phys., **41**, 7, 1922 (1964). ⁴ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci., **72**, 6, 258 (1938). ⁵ Z. Pajak, J. Klimowski, R. Gos, Magnet. Resonance and Relaxat., Amsterdam, 1967. ⁶ C. B. Benedek, Magnetic Resonance at High Pressure, N. Y., 1963.