

Поведение теплоемкости при фазовых переходах второго рода в металл-органическом сорбенте $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$

С. Г. Козлова¹⁾

Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 27 июня 2016 г.

После переработки 4 июля 2016 г.

В данной работе проведен анализ температурного поведения теплоемкости при фазовых переходах второго рода, обнаруженных ранее в металл-органическом сорбенте $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$. Получены значения критических индексов и показано, что поведение теплоемкости ниже температуры фазового перехода при 60 К, который связывается с нарушением зеркальной симметрии ротосимметричных молекул $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$, подчиняется экспоненциальному закону.

DOI: 10.7868/S0370274X16160086

Ранее было высказано предположение, что механизм нарушения зеркальной симметрии в рацематах, при котором менее стабильные правые энантиомеры туннелируют в более стабильные левые энантиомеры, может быть представлен как фазовый переход второго рода, с экспоненциальным поведением теплоемкости ниже критической температуры [1, 2]. В настоящее время проводятся исследования данного вопроса. Например, в работе [3] были представлены данные в подтверждение этого предположения на примере изучения фазовых переходов в кристаллах аланина и валина, однако позднее эти данные были подвергнуты критике [4].

Недавно был обнаружен эффект, который интерпретирован как процесс, связанный с потерей зеркальной симметрии ротосимметричных молекул $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ (DABCO) в металл-органическом сорбенте $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$ в области ~ 60 К [5–7].

Непроводящий металл-органический сорбент $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$ представлен слоями, состоящими из катионов металла Zn^{2+} и анион-лигандов терефталевой кислоты $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)^{2-}$. Эти слои соединяют молекулы DABCO (рис. 1) [8]. Молекулы DABCO могут существовать в трех изомерных формах, которые характеризуются симметрией D_{3h} (нескрученные) и симметрией D_3 , которые могут быть скрученными влево (S) и вправо (R) [7, 9]. Теплоемкость $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$ характеризуется тремя фазовыми переходами ~ 130 , 60 и 15 К, значения которой были получены при постоянном давлении и приведены в [10]. Габуда предложил модель для описания обнаруженных фазовых пере-

ходов на основании данных ядерной спин-решеточной релаксации T_1 ^1H ЯМР при сопоставлении с данными калориметрии [5–7]. При температуре ниже фазового перехода второго рода ~ 130 К система из трех типов практически неразличимых по энергии молекул DABCO распадается на две подсистемы, одна из которых представлена молекулами DABCO с симметрией D_{3h} , другая представлена энергетически не различимыми молекулами DABCO с симметрией $D_3(S)$ и $D_3(R)$. Фазовый переход второго рода при ~ 60 К был интерпретирован как процесс, связанный с нарушением туннелирования между молекулами DABCO с симметрией $D_3(S)$ и $D_3(R)$ [5, 6]. Отметим, что значение этой температуры согласуется с температурными критериями для преобладания туннельных эффектов над барьерными переходами, и является дополнительным аргументом в пользу существования туннельных эффектов в этой области температур для $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$ [11]. Фазовый переход первого рода при ~ 15 К охарактеризован как распад системы на три неравные части по энергетическим состояниям молекул DABCO с симметриями D_{3h} , $D_3(S)$ и $D_3(R)$.

Для анализа поведения теплоемкости в области фазовых переходов второго рода были использованы значения аномальной части теплоемкости: $\Delta C_P = C_P - C_P^R$, где C_P – теплоемкость вещества и C_P^R – регулярная часть теплоемкости “в отсутствие фазовых переходов”. Для описания C_P^R были использованы табулированные функции теплоемкости твердых тел [12–14] и C_P^R для $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$ была представлена теплоемкостью квази-независимых цепочек, как было сделано в [10]. На рис. 2 показаны полученные значения ΔC_P в единицах, пе-

¹⁾e-mail: sgk@niic.nsc.ru

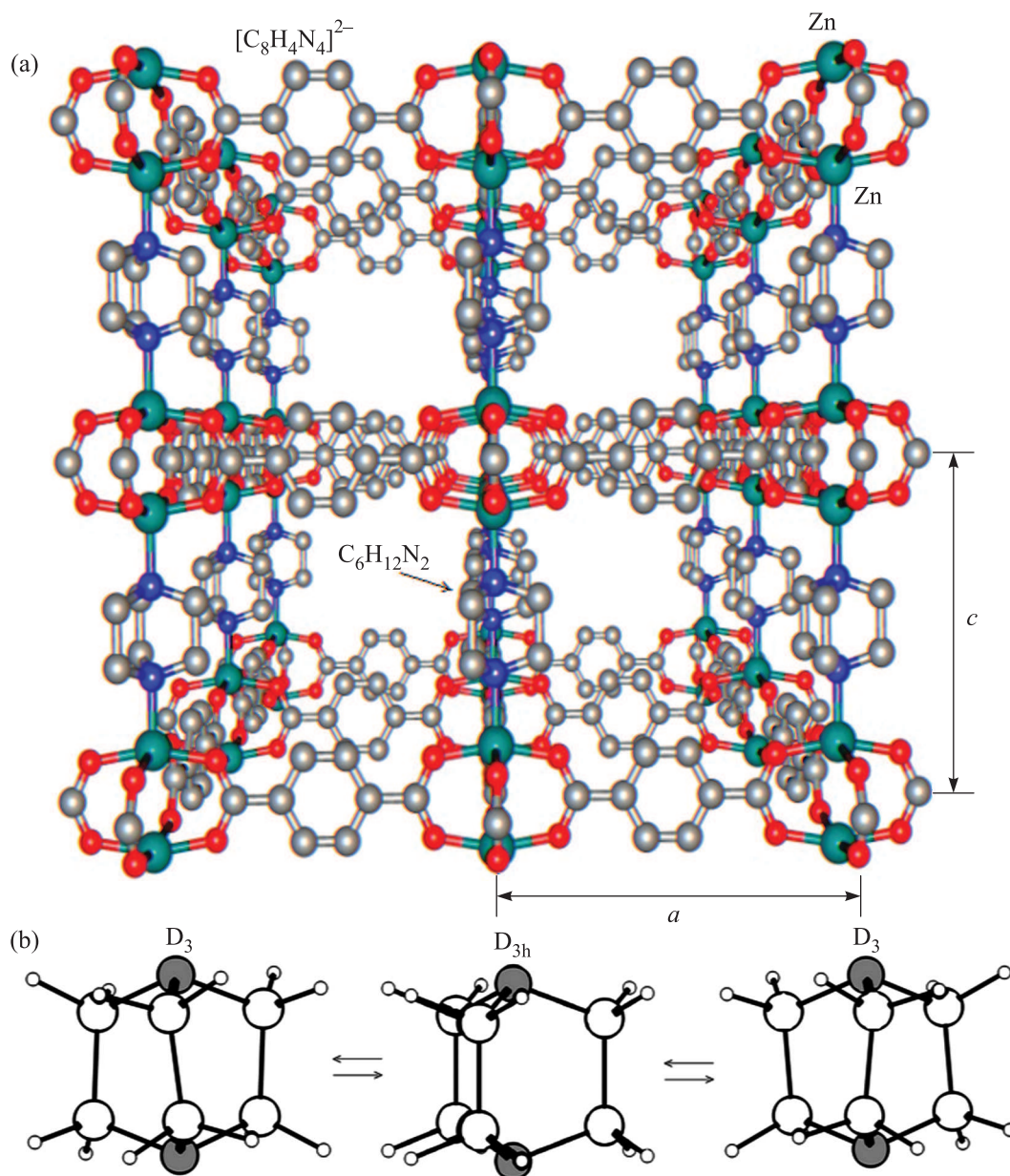


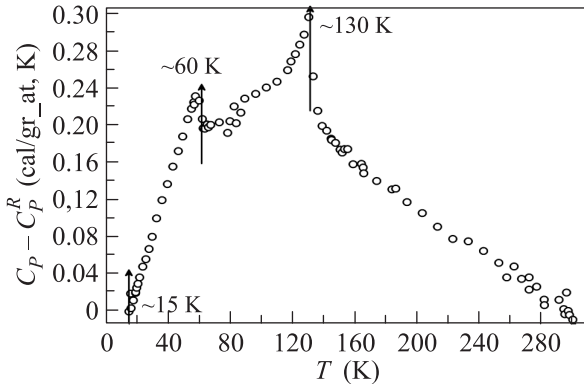
Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Структура металл-органического сорбента $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$, пр.гр. $P4/mmm$, $a = 10.93 \text{ \AA}$, $c = 9.61 \text{ \AA}$ [8]. Схематично показаны переходы из лево-скрученного (S) состояния в право-скрученное состояние (R). (б) – D_3 и D_{3h} – возможная симметрия для молекул DABCO

решенных на грамм-атом. Поскольку фазовые переходы при ~ 60 и ~ 130 К являются фазовыми переходами второго рода, то зависимости ΔC_P были представлены в двойном логарифмическом масштабе с целью выявления существования температурных областей, в которых поведение теплоемкости подчиняется закону $\Delta C_P \sim |1 - T/T_c|^{-\alpha}$, где α – критический индекс и T_c – температура фазового перехода [15–17].

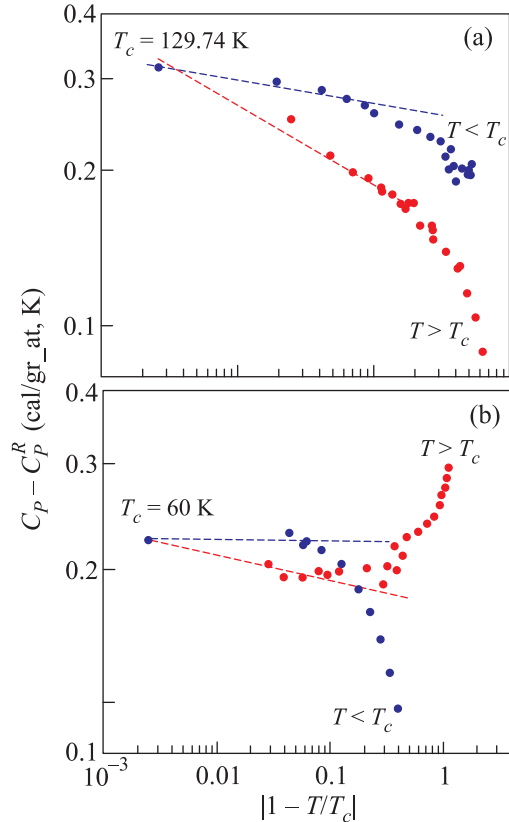
Можно видеть, что выше и ниже температур фазовых переходов такие области температур существуют в пределах $10^{-3} < |1 - T/T_c| < 10^{-1}$ (рис. 3). В табл. 1 приведены полученные значения критических индексов α . В фазе выше ~ 130 К значение α является наибольшим. Эта фаза характеризуется динамическим разупорядочением молекул DABCO , в которой потенциальные барьеры для реориентационных движений молекул DABCO с разной струк-

Таблица 1. Области температур (ΔT), в которых значения ΔC_P подчиняются закону $\sim |1 - T/T_c|^{-\alpha}$, и критические индексы α

ΔT , К	129.74 \div 152	118 \div 129.74	60 \div 66	56 \div 60
α	(0.153 \pm 0.003)	(0.044 \pm 0.002)	(0.042 \pm 0.002)	(0.002 \pm 0.002)

**Рис. 2.** Температурная зависимость ΔC_P для $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$

турной симметрией D_{3h} , $D_3(S)$ и $D_3(R)$ практически одинаковы [5]. В области между ~ 130 и ~ 60 К потенциальные барьеры для молекул с симметрией D_{3h} и D_3 становятся различными [5–7]. Интересно, что значения α практически одинаковы ниже ~ 130 К и выше ~ 60 К. В области температур ниже ~ 60 К значение $\alpha \approx 0$. В целом, значения полученных α находятся в согласии с известными значениями индексов поведения теплоемкости в критических областях, в частности, с теоретическими индексами модели Изинга в трехмерном случае [18]. Особый интерес вызывает область ниже ~ 60 К, где $\alpha \approx 0$, поскольку в этой области, согласно [5, 6], при понижении температуры предполагается нарушение процесса туннелирования между $D_3(S)$ и $D_3(R)$ формами молекул DABCO. Учитывая гипотезу [1, 2], в работе была проведена проверка соответствия теплоемкости ΔC_P с экспоненциальной зависимостью $\sim \exp(-\Delta/T)$, где $\Delta = 1.76 T_c$ – энергетическая щель в “сверхпроводящей” системе по теории БКШ (в нашем случае этот термин является условным). На рис. 4 представлена ΔC_P как функция $1/T$ в области $15 < T < 60$ К. Видно, что имеется хорошее совпадение с экспоненциальным законом, при параметре $\Delta = 55.7 \cdot 0.1$ К. Полученное значение Δ оказалось практически в два раза меньше ожидаемого из теории БКШ ~ 106 К. Можно полагать, что существует некоторая неточность, связанная с параметрами, определяющими функцию C_P^R , которая может вносить ошибку в значение Δ . Однако наиболее важ-

**Рис. 3.** (Цветной онлайн) Зависимость ΔC_P от $|1 - T/T_c|$ в двойном логарифмическом масштабе для $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$: (a) – в области температуры фазового перехода при $T_c = 129.74$ К выше и ниже T_c . (b) – в области температуры фазового перехода при $T_c = 60$ К выше и ниже T_c

ным результатом является обнаружение экспоненциального поведения теплоемкости.

Таким образом, впервые проведен анализ поведения теплоемкости в области фазовых переходов второго рода в металл-органическом сорбенте $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$. Обнаружено, что фазовые переходы выше и ниже температур фазовых переходов подчиняются закону $|1 - T/T_c|^{-\alpha}$. В области ниже температуры ~ 60 К теплоемкость соответствует экспоненциальному закону. Если фазовый переход при ~ 60 К действительно обусловлен процессом нарушения туннелирования между $D_3(S)$ и $D_3(R)$ формами молекул DABCO [5, 6], то полученные результаты могут иметь важное значение для дальнейшего

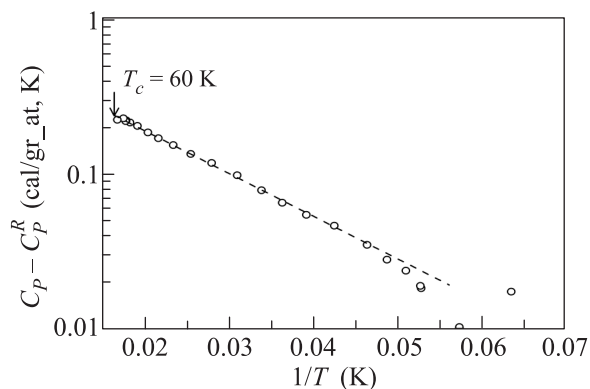


Рис. 4. Зависимость ΔC_p от $1/T$ для $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$ ниже 60 К; ΔC_p представлена в логарифмическом масштабе

развития в понимании вопросов, связанных с механизмами нарушения зеркальной симметрии энантиомеров в твердых телах [19].

Работа поддержана грантом РФФ # 16-12-10016.

1. A. Salam, *J. Mol. Evol.* **33**, 105 (1991).
2. A. Salam, *Phys. Lett. B* **288**, 153 (1992).
3. W. Wang, F. Yi, Y. Ni, Z. Zhao, X. Jin, фтв Y. Tang, *J. Biol. Phys.* **26**, 51 (2000).
4. R. Sullivan, M. Pyda, J. Pak, B. Wunderlich, J.R. Thompson, R. Pagni, H. Pan, C. Barnes, P. Schwerdtfeger, and R. Compton, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6674 (2003).
5. S.P. Gabuda and S.G. Kozlova, *J. Chem. Phys.* **141**, 044701 (2014).
6. S.P. Gabuda and S.G. Kozlova, *J. Chem. Phys.* **142**, 234302 (2015).
7. S.P. Gabuda, S.G. Kozlova, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, and V.P. Fedin, *J. Phys. Chem. C* **115**, 20460 (2011).
8. D.N. Dybtsev, H. Chun, and K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5033 (2004).
9. A. Yokozeki and K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **44**, 72 (1971).
10. I.E. Paukov, D.G. Samsonenko, D.P. Pischur, S.G. Kozlova, and S.P. Gabuda, *J. Solid State Chem.* **220**, 254 (2014).
11. В. И. Гольданский, *Успехи химии* **44**(12), 2122 (1975).
12. В. В. Тарасов, *Журн. физ. химии* **24**(1), 111 (1950).
13. B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press, San Diego (1990).
14. G. Zhang and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **47**, 899 (1996).
15. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, 2-е изд., Наука, М. (1982).
16. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University, Press, Oxford (1971).
17. К. Вильсон, Дж. Когут, *Ренормализационная группа и ϵ -разложение*, Мир, М. (1975).
18. В. Л. Покровский, *УФН* **94**(1), 127 (1968).
19. В. И. Гольданский, В. В. Кузьмин, *УФН* **157**(1), 3 (1989).