

АНИЗОТРОПИЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕОРИЕНТАЦИЙ ЦИКЛОГЕКСАНА ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

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

По температурной зависимости фононных КРС спектров анизотропных кристаллов 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.

Исследованиями последних лет найдено много примеров постадийного "плавления" степеней свободы молекул в кристаллах, сопровождающегося, как правило, фазовыми переходами. Так, переход, из твердокристаллической фазы в нематическую жидкокристаллическую обусловлен "плавлением" трансляционных степеней свободы [1], а переход из анизотропной (низкотемпературной) фазы в пластическую (высокотемпературную) является следствием "плавления" вращательных степеней свободы. В последнем случае обычно молчаливо предполагается, что все вращательные степени свободы "плавятся" одновременно в одной и той же точке. На самом же деле можно предположить, что некоторые типы поворотов молекул, в силу особенностей их строения (например, из-за дискообразной формы), могут активироваться раньше других еще в анизотропной фазе.

Такое постадийное "плавление" вращательных степеней свободы можно было бы заметить по фононным спектрам активным и обычно наиболее интенсивным в КРС. Нарушение скоррелированного вращательного движения молекул индивидуальными переориентациями определенного вида должно привести к уширению и относительному уменьшению интенсивности фононных линий [2].

Для суждения о принадлежности частот к тем или иным типам поворотов (либраций) следует располагать надежно интерпретированным спектром и данными о формах колебаний.

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

В области $40 - 200 \text{ см}^{-1}$ КРС спектры (рассеяние вперед) кристаллического циклогексана и дейтероциклогексана регистрировались на дифракционном спектрофотометре ДФС-24 (ЛОМО). 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 $87 - 185 \text{ К}$ температура образца изменялась со скоростью $15^\circ/\text{час}$, а в окрестности фазового перехода — со скоростью $0,5^\circ/\text{час}$.

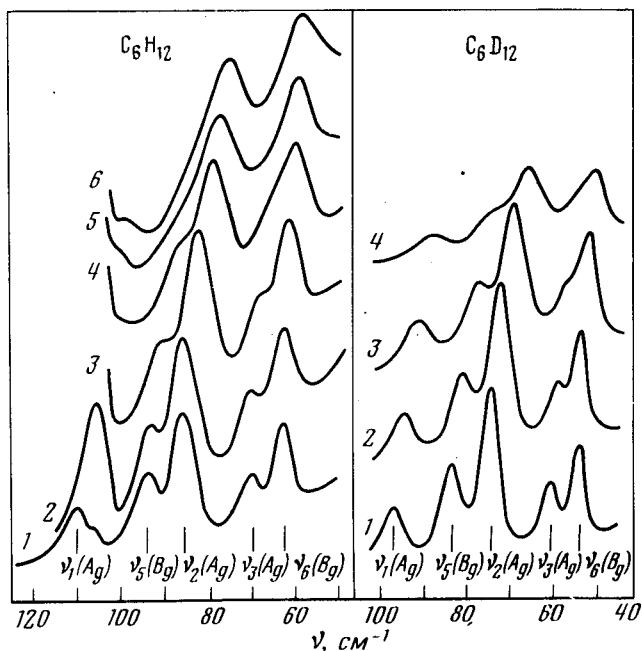


Рис. 1 Температурная зависимость фононных КРС спектров циклогексана (C_6H_{12}): 1, 2 — 115; 3 — 140; 4 — 160; 5 — 170; 5 — 180 К; и дейтероциклогексана (C_6D_{12}): 1 — 115; 2 — 140; 3 — 160; 4 — 180 К. Кривая 1 (C_6H_{12}) получена с фильтром для устранения плазменной линии (105 см^{-1})

На рис. 1 показана температурная зависимость фононных спектров КРС циклогексана и дейтероциклогексана в области $115 - 180 \text{ К}$. Там же приведена интерпретация переходов, полученная на основании расчета, проверенная по изотопическим соотношениям. Фононные спектры

циклогексана и дейтероциклогексана рассчитывались с использованием атом-атомных потенциалов, которые были прежде применены для ряда молекулярных кристаллов [3]. Потенциал взаимодействия был выбран в форме $b - \exp$. Структурные данные, определенные при 115 К с достаточно высокой точностью ($R = 0,061$), взяты из работы [4], радиус учета межмолекулярных атом-атомных взаимодействий — 10 \AA . Наилучшее совпадение рассчитанного и экспериментального спектров дает потенциал Вильямса [5]. Энергия решетки (115 К), рассчитанная с использованием этого потенциала, $U_{\text{расч}} = -11,5 \text{ ккал/моль}$, хорошо согласуется с полученной экспериментально при 186 К: $U_{\text{эксп}} = -11 \text{ ккал/моль}$ [6].

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 ($T_{\text{П}} = 186 \text{ К}$), они становятся практически ненаблюдаемыми.

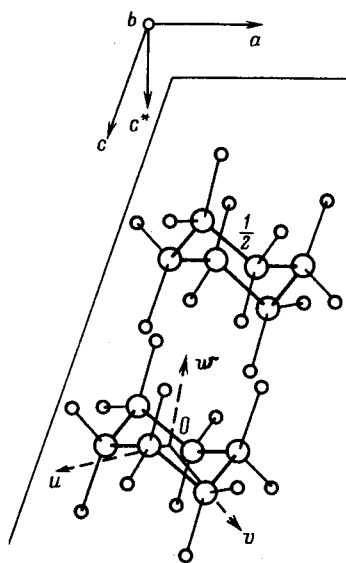


Рис. 2. Фрагмент кристаллографической ячейки циклогексана \bigcirc — атом углерода, \circ — атом водорода

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) (рис. 2), близкой к кристаллографической оси c^* . По-видимому, барьер вращательных переориентаций относительно этой оси ($\geq 2 \text{ ккал/моль}$ [2]) ниже, чем относительно осей u и v , вследствие чего убывание интенсивностей и уширение соответствующих фоновых линий происходит задолго до перехода.

Линии $\nu_1(A_g)$, поворот вокруг оси u , $\nu_2(A_g)$, поворот вокруг оси v , $\nu_6(B_g)$, поворот вокруг оси u отчетливо сохраняются в спектре до температур, отличающихся от точки перехода не более чем на $0,2^\circ$. Эти переориентации существенно затруднены упаковкой молекул в кристалле (рис. 2). Они "освобождаются" только при переходе в пластический кри-

талл. В этом случае все линии КРС спектра, показанные на рис. 1, переходят в бесструктурное крыло релеевского рассеяния. Считается, что в высокотемпературной, пластической фазе активированы все переориентации, так как энтропия плавления кристалла очень мала и отвечает лишь "плавлению" поступательных степеней свободы. Полученные нами данные позволяют утверждать, что при фазовом переходе в пластический кристалл "освобождаются" только переориентации молекул относительно осей u и v , тогда как переориентации вокруг w активированы в анизотропном кристалле задолго до перехода. Аналогичный вывод был сделан по ЯМР спектрам [7].

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 августа 1978 г.

Литература

- [1] Н.И.Афанасьева, В.М.Бурлаков, Г.Н.Жижин. Письма в ЖЭТФ, **23**, 506, 1976.
 - [2] Г.Н.Жижин, А.Усманов. ФТТ, **13**, 1538, 1971.
 - [3] А.И.Китайгородский, Э.И. Мухтаров. Оптика и спектроскопия, **16**, 1027, 1969.
 - [4] R.Kahn, R.Fourme, D.André, M.Renaud. Acta Cryst., **B29**, 131, 1973.
 - [5] D.E.Williams. J.Chem. Phys., **47**, 4680, 1967.
 - [6] A.Bondi. J. of Chem. and Eng. Data, **8**, 371, 1963.
 - [7] E.R.Andrew, R.G.Eads. Proc. Roy. Soc., **216A**, 398, 1953.
-