

Фазовый переход и тепловое расширение гексафторэтана

Н.А. Клименко, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины

пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: prokhvatilov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 14 июня 2010 г.

Проведены рентгеновские исследования параметров решетки поликристаллического гексафторэтана и получены данные о коэффициентах линейного и объемного теплового расширения низко- и высокотемпературной фаз в интервале температур 5–130 К. Установлена значительная анизотропия теплового расширения низкотемпературной моноклинной фазы. Характер анизотропии расширения подобен наблюдающемуся обычно в слоистых кристаллах. В высокотемпературной фазе обнаружено сильное затухание дифракционной картины. Высказано предположение, что этот эффект связан с особенностями динамики решетки C_2F_6 , обусловленными сильным вращательно-трансляционным взаимодействием. В таком случае становится вероятным связанное с повышением температуры нарастание беспорядка как в ориентационной, так и трансляционной подсистемах кристалла и получение в определенный момент состояния «динамического стекла». Объяснен наблюдавшийся ранее эффект смещения температуры ориентационного фазового перехода до 70 К. Проведен термодинамический анализ вкладов в теплоемкость трансляционной и вращательной подсистем. Получены свидетельства чрезвычайно сильного растормаживания торсионного вращения молекул C_2F_6 , приводящего, в итоге, к структурному фазовому превращению. Показано, что температурное изменение коэффициента Грюнайзена низкотемпературной фазы гексафторэтана имеет вид, качественно подобный температурной зависимости коэффициента Грюнайзена, наблюдавшейся для этана и других простых молекулярных веществ. Это может быть свидетельством близости динамики решеток и сценариев ориентационного разупорядочения в области фазовых переходов этих веществ.

Проведено рентгенівські дослідження параметрів ґратки полікристалічного гексафторетану та отримано дані щодо коефіцієнтів лінійного та об'ємного теплового розширення низько- та високотемпературної фаз в інтервалі температур 5–130 К. Установлено значну анізотропію теплового розширення низькотемпературної моноклінної фази. Характер анізотропії розширення є подібним тому, що спостерігається звичайно в шаруватих кристалах. У високотемпературній фазі виявлено сильне загасання дифракційної картини. Висловлено припущення, що цей ефект обумовлено особливостями динаміки ґратки C_2F_6 , які визначено сильною обертово-трансляційною взаємодією. У такому випадку стає можливим пов'язане з підвищенням температури наростання безладдя як в орієнтаційній, так і трансляційній підсистемах кристала та отримання в певний момент стану «динамічного скла». Пояснено ефект, який спостерігався раніше, зміщення температури орієнтаційного фазового переходу до 70 К. Проведено термодинамічний аналіз вкладів у теплоємність трансляційної та обертової підсистем. Отримано свідчення надзвичайно сильного розгальмування торсійного обертання молекул C_2F_6 , які призводять в кінцевому підсумку до структурного фазового перетворення. Показано, що температурна зміна коефіцієнта Грюнайзена низькотемпературної фази гексафторетану має якісно подібний вигляд, що спостерігався для температурної залежності коефіцієнта Грюнайзена для етану та інших простих молекулярних речовин. Це може бути свідомством близькості динаміки ґраток та сценаріїв орієнтаційного розупорядкування в області фазових переходів цих речовин.

PACS: 61.05.C— Дифракция и рассеяние рентгеновских лучей;

61.41.+e Полимеры, эластомеры, пластмассы;

61.50.–f Структура объемных кристаллов;

61.50.Ah Теория кристаллической структуры, симметрия кристаллов, вычисление и моделирование.

Ключевые слова: коэффициенты линейного и объемного расширения, поликристаллический C_2F_6 , коэффициент Грюнайзена.

Введение

Твердый гексафторэтан C_2F_6 относится к большой группе так называемых «пластичных» кристаллов, образованных глобулярными молекулами. Отличительной особенностью этих веществ является наличие в них высокотемпературного фазового перехода в ориентационно разупорядоченную, чаще всего кубической симметрии, фазу. Эта фаза обладает при этом высокой пластичностью, а ее плавление происходит при аномально низких значениях энтальпии и энтропии [1–3]. Последнее связано со значительными преобразованиями ориентационной подсистемы кристаллов на предшествующих фазовых переходах, приводящими в итоге к полному разупорядочению молекул. В этой связи в исследованиях пластичных кристаллов большое внимание уделяется температурному влиянию на динамику вращательного движения молекул в твердых фазах. Этому вопросу посвящено довольно большое количество спектроскопических, калориметрических, структурных и теоретических работ [4–14], проведенных, в частности, на кристаллах этанового ряда, в том числе и на гексафторэтаноле. В результате установлено, что высокотемпературная фаза галогенозамещенных этанов имеет кубическую объемно центрированную ОЦК решетку с двумя молекулами, ориентированными $C-C$ осями вдоль 4-х пространственных диагоналей решетки. Следовательно, высокотемпературные фазы галогеноэтаноле являются динамически ориентационно разупорядоченными, и время жизни ориентаций осей молекул вдоль определенной пространственной диагонали куба становится близким к нулю при приближении к температуре плавления. В то же время, при снижении температуры кристаллов и переходе в низкотемпературную фазу вращательное движение молекул замораживается, симметрия решетки понижается до орторомбической или даже моноклинной. Относительно структуры низкотемпературной фазы гексафторэтаноле существовали противоречивые сведения [4,6]. Нами в предыдущей работе [14] было показано, что низкотемпературная фаза гексафторэтаноле имеет моноклинную ячейку симметрии $P2_1/m$ с количеством молекул $Z = 4$.

Несмотря на приведенные выше общие представления о молекулярном движении, следующие из проведенных ранее исследований, оставались не выясненными вопросы динамики решетки отдельных фаз, поведения термодинамических характеристик на фазовых переходах, степени вращательно-трансляционного взаимодействия молекул и др. Ранее в этом направлении были проведены некоторые исследования. Так, в работах [5,15] исследована теплоемкость C_2F_6 в относительно широком интервале температур и установлены дебаевская $\theta_D = 72,5$ К и эйнштейновская $\theta_E = 79,3$ К температуры, барьер либрационного вращения молекул $U_0 = 10,76$ кал/моль, а также температуры

ориентационного фазового перехода $T_c = 103,98$ К и плавления $T_m = 173,1$ К. В исследованиях бриллюэновского рассеяния света [10], проведенных на монокристаллах C_2F_6 , получены данные, свидетельствующие о сильном трансляционно-вращательном взаимодействии в высокотемпературной фазе. Надо отметить, что аналогичное заключение было сделано ранее относительно высокотемпературной ОЦК фазы гексафторида серы SF_6 [16–18]. Рентгеновскими исследованиями гексафторида серы SF_6 [17] установлено, что нарастание с повышением температуры динамического процесса разупорядочения молекул в высокотемпературной фазе приводит к резкому падению интегральной интенсивности ряда дифракционных отражений.

Цель настоящей работы — проведение тщательных, подробных исследований структурных характеристик гексафторэтаноле в широком интервале температур, включающем в себя точку фазового превращения. На базе полученных данных о параметре и объеме решетки, тепловом расширении, а также литературных данных о теплоемкости и сжимаемости проведен полный анализ термодинамических свойств фононной и вращательной подсистем кристаллов C_2F_6 . Эти результаты необходимы для установления температурного влияния на вращательную подсистему обеих фаз и выявления особенностей динамики решетки рассматриваемого класса пластичных кристаллов.

Методика эксперимента

Исследования поликристаллического гексафторэтаноле проведены методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3М в $K\alpha$ -излучении медного анода ($\lambda = 1,54178$). Образцы получали непосредственно в криостате путем порционной конденсации газа гексафторэтаноле на охлажденную в большинстве экспериментов до 70 К медную плоскую подложку. Чистота исходного газа составляла 99,96%. Скорость осаждения составляла $\sim 1,5-2,0$ мл/с. С целью снятия напряжений в течение получаса производился отжиг полученных конденсатов при температурах 100–120 К. После конденсации и во время отжига проводили запись контрольных дифрактограмм. Это позволило установить оптимальные условия получения качественных образцов для порошковой рентгеновской дифрактометрии.

Исследования температурных зависимостей структурных характеристик образцов производили при пошаговом изменении температуры. Величина шага в однофазных областях обычно составляла 2–5 К, а вблизи фазового перехода она снижалась до 0,1 К. Температурный диапазон исследований составлял 5–130 К и включал в себя области существования как низкотемпературной, так и высокотемпературной фаз. К сожалению, провести исследования при более высоких температурах

нам не удалось из-за резкого падения интенсивностей дифракционных отражений. Возможные причины этого явления будут рассмотрены позже.

Измерение и стабилизацию температуры проводили термоконтроллером, который позволял поддерживать температуру с погрешностью не более 0,05 К. Нагрев и охлаждение образцов производили с заданной термоконтроллером скоростью. Погрешность определения параметров решетки не превышала $\pm 0,02\%$, а интенсивностей рентгеновских отражений порядка одного процента.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что в гексафторэтане при $T \approx 104$ К происходит фазовое превращение с изменением моноклинной симметрии низкотемпературной фазы на кубическую ОЦК решетку. В результате анализа полученных при различных температурах дифрактограмм были построены температурные зависимости углов отражений, и по их усредненным значениям рассчитаны параметры решетки, молярные объемы и плотности низко- и высокотемпературных фаз. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Для рассматриваемых величин характерны значительные особенности на фазовом переходе. При приближении к T_c со стороны низких температур происходит существенное увеличение параметров и объема решетки и падение плотности, а на фазовом переходе наблюдается довольно большое изменение этих характеристик (см. табл. 1 и рис. 1, 2). Так, скачок объема в области фазового перехода

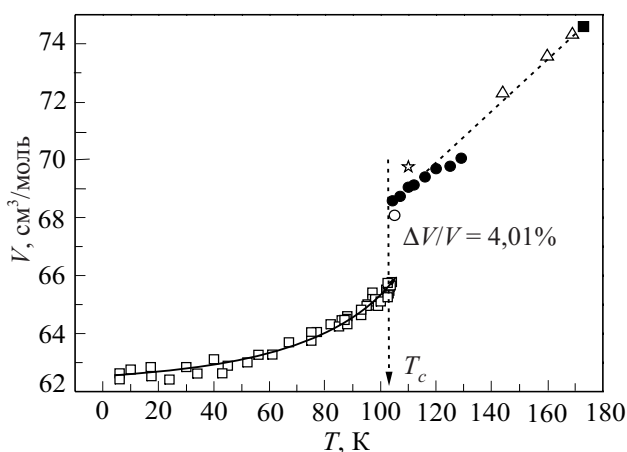


Рис. 1. Температурная зависимость молярного объема твердого гексафторэтана C_2F_6 . Для низкотемпературной моноклинной фазы приведены данные настоящей работы (\square), а в области высокотемпературной кубической ОЦК фазы проводится сравнение наших результатов (\bullet) с данными структурных нейтронографических (\star) [6] и рентгеновских (\circ) [7] исследований, а также величин, рассчитанных из данных о плотности (Δ , \blacksquare) [10,21].

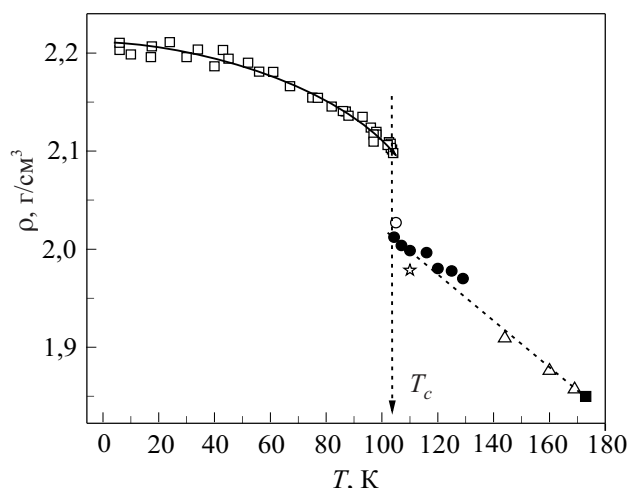


Рис. 2. Температурное изменение плотности твердого гексафторэтана C_2F_6 . Для низкотемпературной моноклинной фазы приведены данные настоящей работы (\square), а в области высокотемпературной кубической ОЦК фазы проводится сравнение наших результатов (\bullet) с данными структурных нейтронографических (\star) [6] и рентгеновских (\circ) [7] исследований, а также с величинами прямых измерений плотности (\blacksquare) [21] и интерполяционными значениями, полученными в работе [10] (Δ) в предположении линейной зависимости $\rho(T)$.

102,5–104 К достигает $\Delta V = 2,63$ см³/моль или 4,01% и сравним с наблюдаемым на моноклин–ОЦК переходе в гексафториде серы SF_6 , где он равен 4,4% [19]. Надо отметить, что в кристаллах базового для этого ряда веществ этане C_2H_6 ориентационное фазовое превращение, которое происходит всего за 0,5 К до температуры плавления, осуществляется со скачком объема 7,1% [20]. В высокотемпературной фазе полученные нами параметры, объемы и плотность ОЦК решетки удовлетворительно согласуются с данными рентгеновских [7] и нейтронографических [6] исследований (рис. 1, 2). Относительно рентгеновских значений, наши величины параметра и объема решетки несколько выше, но ниже нейтронографических. При линейной экстраполяции наших данных в область высоких температур, вблизи температуры плавления были получены величины объема и плотности, практически совпадающие со средним значением величины плотности, приведенном в работе [21] в тройной точке для твердой фазы (рис. 2). Отметим, что полное изменение объема в области существования твердой фазы C_2F_6 велико и достигает 19,1%. В то время как, например, в CH_4 эта величина более чем в 2 раза меньше и составляет 8,2% [22], в этане C_2H_6 — 12,5% [20], а в SF_6 практически совпадает, 19,6% [19], с полученным для гексафторэтана значением.

Таблица 1. Усредненные значения параметров решетки a , b , c , β_1 , молярного объема V , плотности ρ , коэффициентов объемного теплового расширения β_0 низкотемпературной моноклинной и высокотемпературной кубической фаз гексафторэтана

T , К	a , Å	b , Å	c , Å	β_1 , град	V , см ³ /моль	ρ , г/см ³	$\beta_0 \cdot 10^{-4}$, К ⁻¹
5	8,968	4,957	9,32	88,77	62,465	2,210	–
10	8,97	4,959	9,323	90,01	62,500	2,209	0,35
15	8,974	4,962	9,329	91,10	62,539	2,207	0,538
20	8,976	4,964	9,333	91,82	62,585	2,204	0,747
25	8,981	4,966	9,339	92,86	62,639	2,202	0,982
30	8,986	4,969	9,344	93,62	62,698	2,200	1,243
35	8,991	4,972	9,35	94,22	62,766	2,197	1,543
40	8,997	4,974	9,356	94,60	62,841	2,193	1,879
45	9,004	4,977	9,363	95,06	62,933	2,190	2,262
50	9,011	4,98	9,37	95,47	63,025	2,186	2,678
55	9,018	4,983	9,378	95,71	63,14	2,182	3,199
60	9,025	4,986	9,387	95,91	63,266	2,177	3,783
65	9,034	4,989	9,396	96,11	63,404	2,171	4,489
70	9,044	4,993	9,406	96,34	63,565	2,166	5,297
75	9,055	4,997	9,416	96,39	63,755	2,16	6,292
80	9,066	5,000	9,428	96,22	63,973	2,153	7,441
85	9,079	5,004	9,44	95,93	64,232	2,146	8,795
90	9,093	5,008	9,454	95,50	64,526	2,138	10,382
95	9,110	5,012	9,47	94,65	64,893	2,127	12,235
100	9,133	5,017	9,49	93,65	65,342	2,115	14,434
102	9,146	5,02	9,501	93,47	65,563	2,108	15,414
105	6,108	–	–	–	68,63	2,009	12,1
110	6,118	–	–	–	68,97	1,999	12,0
115	6,127	–	–	–	69,28	1,988	11,9
120	6,136	–	–	–	69,58	1,976	11,9
125	6,144	–	–	–	69,85	1,965	11,8

Получение нами структурной информации на поликристаллических образцах гексафторэтана оказалось невозможным при $T > 130$ К из-за резкого падения интенсивности дифракционной картины при приближении к этой температуре. Складывалось такое впечатление, что образцы либо исчезали, либо становились «аморфными». Как следует из калориметрических измерений [5], в рассматриваемой области температур наблюдается монотонное изменение теплоемкости, свидетельствующее об отсутствии каких-либо фазовых превращений вплоть до температуры плавления. Кроме того, известно, что упругость пара над твердым гексафторэтаном в точке плавления $T_m = 173,1$ К составляет всего 28 кПа (или 212 мм рт. ст.) [23,24].

Согласно данным [23,25], упругость пара над твердой фазой C_2F_6 при 105 К составляет 0,03 мм рт. ст., при 130 К достигает 3 мм рт. ст. Следовательно, в этой области температур скорость сублимации C_2F_6 в вакуумно изолированной камере должна быть не столь большой, чтобы привести к наблюдаемому явлению вследствие испарения образцов. Однако при более высоких температурах, естественно, необходимо учитывать влияние на дифракционную картину процесса

сублимации образцов. Как было показано в работе [26] на основании исследований твердых N_2O и CO_2 с очень высокой упругостью пара, влияние сублимации на рентгеновскую дифракционную картину можно практически полностью исключить введением в камеру с образцом газообразных гелия или водорода до давлений, превышающих упругость паров над твердой фазой в тройной точке. Это позволило расширить температурный интервал рентгеновских исследований почти до температур плавления указанных веществ. Эту методику мы будем использовать при последующем изучении динамики решетки высокотемпературной фазы C_2F_6 .

В настоящей статье мы хотим отметить, что для данного вещества существует реальная физическая причина резкого ослабления интегральной интенсивности и последующего исчезновения рентгеновских дифракционных линий. Это нарастающий с повышением температуры процесс динамического разупорядочения молекул в высокотемпературной фазе C_2F_6 .

Для молекул гексафторэтана характерно два вида вращательного движения — внутримолекулярное торсионное вращение групп CF_3 относительно друг друга во-

круг оси С–С и вращение молекул как целого вокруг осей, перпендикулярных этой связи. Ориентационный фазовый переход при 103,8 К обусловлен, по-видимому, полным растормаживанием первого вида вращения. Благодаря второму виду движения в высокотемпературной ОЦК фазе происходит переориентация молекул между 4-мя энергетически равными состояниями — ориентациями вдоль пространственных диагоналей куба. Каждый такой акт переориентации из-за сильного ориентационно-трансляционного взаимодействия [10] сопровождается значительным смещением молекул из узлов решетки. С повышением температуры возрастает частота переориентаций и, следовательно, увеличивается степень динамического беспорядка не только в ориентационной, но и в трансляционной подсистемах. Нарастание динамического беспорядка в β -C₂F₆ должно иметь отражение в дифракционной картине в виде повышения фона некогерентного рассеяния и уменьшения интенсивностей когерентных отражений. Величина эффекта будет определяться силой взаимодействия вращательной и трансляционной подсистем.

Влияние ротационно-трансляционного взаимодействия [18] на картину рентгеновской дифракции ранее наблюдалось для высокотемпературной пластической ОЦК фазы SF₆ [17]. Было установлено [17], что интенсивности отдельных отражений типа (h00), (hk0) при $T > 0,6 T_m$ резко ослабевают, а при $T > 0,8 T_m$ их практически невозможно было выделить из фона некогерентного рассеяния. Однако полного разрушения дальнего порядка в кристаллах SF₆ не наблюдается вплоть до плавления.

Необходимо отметить, что плавление гексафторэтана сопровождается сравнительно небольшими величинами энтальпии $\Delta H = 642,5$ кал/моль [27] и скачка энтропии $\Delta S/R = 1,86$ [28]. Столь низкое значение энтропии плавления соответствует сделанному выше предположению, что твердый β -C₂F₆ вблизи тройной точки имеет сильно разупорядоченные как вращательную, так и трансляционную подсистемы. Высокотемпературная фаза при этом находится фактически в динамически «аморфном», «жидкоподобном» состоянии. В этом проявляется существенное отличие от β -SF₆. Как считают авторы [10], различие динамики высокотемпературных фаз гексафторэтана и гексафторсеры может быть объяснено тем, что частота реориентаций молекул в β -C₂F₆ сравнима с частотой поперечных акустических фононов, а в β -SF₆ эти частоты существенно различаются и вследствие этого, как считают авторы [29], реориентационное молекулярное движение эффективно «смазано». Этим, возможно, определяется тот факт, что в β -SF₆, как отмечалось в [17], вплоть до плавления сохраняется относительно жесткий ориентационный порядок, и, в отличие от β -C₂F₆, отсутствует эффект проявления «мягкой» моды в центре зоны Бриллюэна (при $q = 0$). В связи с обсуждаемым вопросом отметим, что столь низкими, как в C₂F₆, ве-

личинами изменения энтропии ($\Delta S/R < 2$) характеризуется плавление отвердевших инертных газов и большинства простейших молекулярных веществ [30], имеющих вблизи T_m полностью ориентационно разупорядоченные фазы.

Полученные температурные зависимости параметров и объема решетки позволили определить коэффициенты линейного $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ и объемного β_0 теплового расширения гексафторэтана. Данные для низко- и высокотемпературных фаз приведены на рис. 3. Видно, что низкотемпературная фаза обладает существенной анизотропией теплового расширения, значительно усиливающейся с приближением к температуре фазового перехода. Максимальные коэффициенты теплового расширения наблюдаются в плоскости моноклинности ac , и относительно более слабое расширение кристаллов происходит в перпендикулярном ей направлении вдоль оси b . Вблизи фазового перехода расширение вдоль оси a превышает расширение вдоль оси c более чем в 2 раза, а вдоль оси b — более чем в 3,5 раза.

Для высокотемпературной кубической фазы были получены относительно высокие коэффициенты теплового расширения. Среднее значение объемного коэффициента расширения с учетом литературных данных для β -C₂F₆ (рис. 1) достигает величины $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Это свидетельствует об отсутствии свободного вращения молекул в этой фазе, благодаря чему имеется заметный вклад в тепловое расширение вращательной подсистемы.

В настоящей работе на базе полученных результатов и имеющихся сведений о теплоемкости и упругих свойствах нами проведен анализ динамики решетки обеих фаз C₂F₆. Данные о молярном объеме, плотности и коэффициентах теплового расширения позволили выделить из теплоемкости при постоянном давлении C_p [5] теплоемкость при постоянном объеме C_v и проанализировать вклады в нее фононной и вращательной подсистем. Необходимые для расчетов данные о сжи-

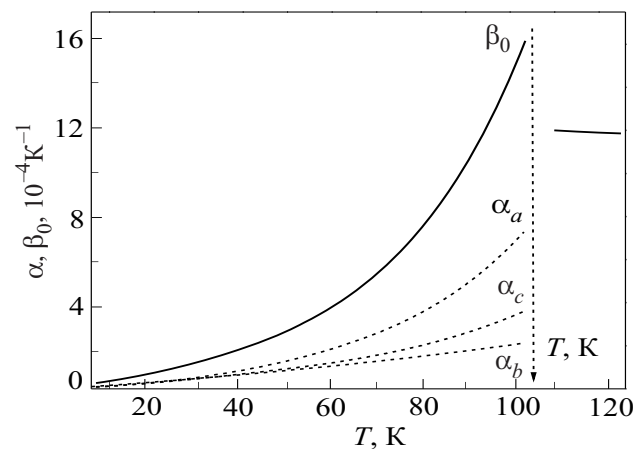


Рис. 3. Температурные зависимости линейного ($\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$) и объемного (β_0) коэффициентов теплового расширения низкотемпературной моноклинной фазы α -C₂F₆.

маемости были получены с использованием температурных зависимостей упругих констант работы [10]. Линейные зависимости C_{11} и C_{44} высокотемпературной фазы были экстраполированы к температуре T_c ориентационного фазового перехода. Поскольку изменение констант упругости при фазовом переходе и их температурное поведение в низкотемпературной фазе не известны, мы в расчетах скоростей звука v_l , v_t и адиабатической сжимаемости χ_S использовали значения C_{11} и C_{44} низкотемпературной фазы в точке T_c . Очевидно, что при таком подходе получаемые в расчетах величины будут иметь оценочный характер (нижний предел), однако температурные их зависимости и соотношение значений в каждой точке будут близки к реальным.

Расчеты скоростей продольного v_l и поперечного v_t звука, адиабатической χ_S и изотермической χ_T сжимаемостей, теплоемкости при постоянном объеме C_V и постоянной Грюнайзена γ проводились по известным термодинамическим соотношениям:

$$\begin{aligned} v_l &= (C_{11}/\rho)^{1/2}; & v_t &= (C_{44}/\rho)^{1/2}; \\ \chi_S &= [\rho_l(v_l^2 - 4/3v_t^2)]^{-1}; & \chi_T &= \chi_S + \beta VT / C_P; \\ C_P - C_V &= \beta^2 VT / \chi_T; & \gamma &= \beta V / \chi_S C_P. \end{aligned} \quad (1)$$

Результаты анализа теплоемкости представлены на рис. 4. Видно, что отклонение C_V от C_P становится заметным при температурах выше 40 К. При высоких температурах намечается выход C_V на насыщение с последующим понижением с приближением к T_c . Отметим, что качественно подобное поведение теплоемкости при постоянном объеме ранее наблюдалось в низкотемпературной фазе SF_6 [19] и объяснялось наличием заметного трансляционно-ориентационного взаимодействия. Для C_2F_6 такое предположение соответствует выводам, следующим из исследований [10] бриллюэновского рассеяния света в монокристаллах высокотемпературной фазы.

Теплоемкость вращательной подсистемы C_{rot} была получена вычитанием из общей теплоемкости C_V трансляционной C_{ph} и внутримолекулярной C_{in} составляющих. Последняя была нами рассчитана с использованием известных в литературе [31] частот внутримолекулярных колебаний ν_i в приближении модели Эйнштейна. Необходимые при этом характеристические температуры были определены как $\Theta_i = h\nu_i/k$. Значения C_{ph} были получены расчетами в дебаевском приближении с использованием значений дебаевской температуры для низкотемпературной фазы $\Theta_{D0} = 72,5$ К [5]. Для высокотемпературной фазы расчет проводился по высокотемпературным значениям дебаевской температуры $\Theta_{D\infty}$ [32,33]:

$$\Theta_{D\infty} = h/k[5/3(2N/V)^{2/3}(2v_t^2 + v_l^2)]^{1/2}, \quad (2)$$

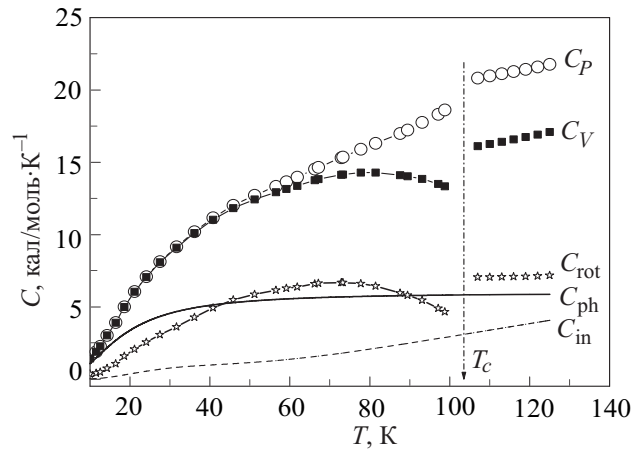


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости низкотемпературной фазы твердого гексафторэтана C_2F_6 : теплоемкость C_P при равновесной упругости пара [5] (\circ), теплоемкость C_V (\blacksquare), рассчитанная с использованием C_P и полученных нами коэффициентов теплового расширения, фононная теплоемкость C_{ph} (—), рассчитанная с использованием известного в литературе значения температуры Дебая, C_{in} — теплоемкость, рассчитанная по частотам внутримолекулярных колебаний (---), C_{rot} — теплоемкость вращательной подсистемы (\star).

где h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, N — число Авогадро.

В результате, для высокотемпературной фазы были получены величины дебаевской температуры, монотонно слабоснижающиеся с ростом температуры от $\Theta_{D\infty} = 57,5$ К при 105 К до 56,1 К при 140 К. Рассчитанная решеточная теплоемкость приведена на рис. 4. Видно, что теплоемкость C_{ph} вблизи фазового перехода выходит на насыщение и почти достигает величины $3R$. В результате проведенных расчетов оказалось, что при анализе термодинамических свойств C_2F_6 нельзя пренебрегать вкладом внутримолекулярных колебаний. Теплоемкость C_{in} имеет заметную и быстро нарастающую с увеличением температуры величину в низкотемпературной и высокотемпературной фазах (рис. 4).

Обращает на себя внимание существенное при $T > 80$ К уменьшение теплоемкости вращательной подсистемы, происшедшее в результате учета теплоемкости C_{in} . Определяющий вклад в C_{in} вносят вращательные торсионные колебания. Их частота минимальна и равна всего 68 см^{-1} [31]. Сильное падение C_{rot} при подходе к T_c , как и в случае низкотемпературной фазы гексафторида серы SF_6 [19], логично объяснить заметным ослаблением корреляционного взаимодействия при увеличении вращательного движения молекул. Нам представляется, что именно значительное усиление торсионного вращательного движения молекул с ростом температуры обуславливает в C_2F_6 фазовый переход, и в точке T_c вращение молекул относительно C–C связи становится почти свободным. Из ранее проведенного нами анализа теплоемкости этана [20] так-

же можно сделать аналогичный вывод, но с тем отличием, что при более высокой частоте $228,4 \text{ см}^{-1}$ торсионных вращательных колебаний фазовый переход осуществляется не за 70 К, как в C_2F_6 , а всего за 0,5 К до температуры плавления. В связи с обсуждаемым вопросом отметим, что торсионные вращательные колебания оказывают влияние не только на термодинамические свойства этана и гексафторэтана, но и, как установлено в работах [34,35], на характеристики теплопереноса.

На базе имевшихся и полученных данных нами проведена оценка и построена температурная зависимость постоянной Грюнайзена. Результаты приведены на рис. 5. Температурная зависимость γ гексафторэтана качественно подобна ранее известным зависимостям $\gamma(T)$ низкотемпературных ориентационно упорядоченных фаз этана C_2H_6 других простых молекулярных кристаллов. В отличие от этана и силана, для C_2F_6 характерно более слабое нарастание γ с приближением к температуре фазового перехода. В интервале от 40 К до 100 К коэффициент Грюнайзена увеличивается всего от 1,6 до 2,4, т.е. не выходит за рамки интервала величин, обычно характерных для кристаллов инертных газов и ряда простейших молекулярных веществ.

Заключение

В результате рентгеновских исследований гексафторэтана получены данные о параметрах решетки и коэффициентах теплового расширения низко- и высокотемпературной фаз в интервале температур 5–130 К. В низкотемпературной моноклинной фазе установлена анизотропия теплового расширения, существенно возрастающая с приближением к температуре ориентационного фазового перехода. Характер анизотропии расширения подобен наблюдаемому в слоистых кристаллах. Коэффициенты расширения в плоскости

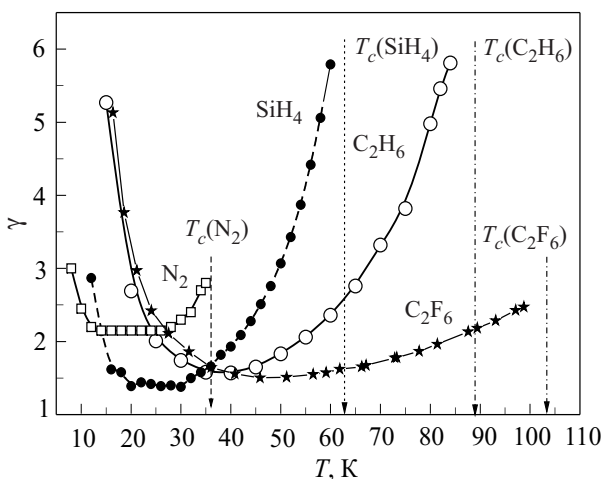


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов Грюнайзена γ низкотемпературной фазы гексафторэтана (★) в сравнении с коэффициентами γ низкотемпературных фаз азота (□) [36], силана (●) [37] и этана (○) [20].

моноклинности в несколько раз (в 3–4 раза) превосходят расширение в перпендикулярном направлении. Для высокотемпературной кубической ОЦК фазы характерны необычно высокие, но слабо меняющиеся с температурой коэффициенты расширения.

В высокотемпературной фазе обнаружено резкое затухание дифракционной картины с повышением температуры, вследствие чего при $T > 130 \text{ К}$ невозможно было провести рентгеновские исследования. Высказано предположение, что этот эффект обусловлен особенностями динамики решетки C_2F_6 , определяемыми сильным вращательно-трансляционным взаимодействием. В таком случае нарастание динамического беспорядка в ориентационной подсистеме приводит к неоднородным локальным смещениям молекул из узлов решетки и тем самым к увеличению динамического беспорядка также и в трансляционной подсистеме.

Впервые определен скачок объема на ориентационном фазовом моноклин–ОЦК переходе, который достигает 4,1%. Вследствие столь большого различия объемов решеток низко- и высокотемпературной фаз при определенных скоростях изменения температуры при прохождении через фазовый переход наблюдался эффект сильного переохлаждения и перегрева фаз. Этим, в частности, объясняется наблюдавшееся ранее [6] смещение температуры перехода до 70 К.

4. На базе полученных результатов о параметрах, объеме решетки, коэффициентах теплового расширения и литературных данных о теплоемкости и упругих свойствах выделена из теплоемкости при постоянном давлении теплоемкость при постоянном объеме. Проведен термодинамический анализ вкладов в теплоемкость трансляционной и вращательной подсистем. Полученные результаты позволяют считать, что наблюдаемый структурный переход в C_2F_6 обусловлен полным растворением торсионных вращательных колебаний.

5. Рассчитаны значения постоянной Грюнайзена и проведено сравнение ее температурной зависимости с данными для этана и других простых молекулярных веществ. Показано, что сравниваемые зависимости имеют взаимноподобный вид — для всех веществ наблюдается тенденция повышения γ при приближении к температуре фазового перехода и в области достаточно низких температур. При этом абсолютные значения коэффициентов Грюнайзена не выходят за рамки величин, обычно наблюдаемых в кристаллах инертных газов и молекулярных кристаллов.

1. N.G. Personage and L.A.K. Stevely, *Disorder in Crystals*, Clarendon, Oxford (1978).
2. *The Plastically Crystalline State*, J.N. Sherwood (ed.), Wiley, New York (1979).
3. M.T. Dove, *Orientalional Disorder in Crystals* 6, 6 (1987).
4. A. Lewis and E.L. Pace, *J. Chem. Phys.* 58, 3661 (1973).
5. E.L. Pace and J.G. Aston, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 566 (1948).

6. B.M. Powell, W. Press, G. Dolling, and V.F. Sears, *Mol. Phys.* **53**, 941 (1984).
7. S.X. Zeng, R.O. Simmons, D.N. Timms, and A.C. Evans, *J. Chem. Phys.* **110**, 1650 (1999).
8. P. Gerlach and W. Prandl, *Acta Crystallogr.* **A44**, 128 (1988).
9. P. Gerlach, B. Dorner, W. Prandl, and J. Lefebvre, *Acta Crystallogr.* **A44**, 251 (1988).
10. G.T. Andrews, H. Kiefte, M.J. Clouter, and J. Zuk, *J. Chem. Phys.* **99**, 5430 (1993).
11. D. Hohlwein, W. Nagele, and W. Prandl, *Acta Crystallogr.* **B35**, 2975 (1979).
12. P. Gerlach, D. Hohlwein, W. Prandl, and F.W. Schulz, *Acta Crystallogr.* **A37**, 904 (1981).
13. T. Koide, M. Tsujino, K. Sawada, and T. Oda, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2998 (1974).
14. Н.А. Клименко, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **36**, 238 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 189 (2010)].
15. J.H. Smith and E.L. Pace, *J. Phys. Chem.* **73**, 2368 (1969).
16. H. Kniefte, R. Penny, and M.J. Clouter, *J. Chem. Phys.* **88**, 5846 (1988).
17. А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **19**, 201 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 142 (1993)].
18. M.T. Dove and G.S. Pawley, *J. Phys.* **C16**, 5969 (1983).
19. F.P. Isakina, A.I. Prokhvatilov, and J. Rodriguez-Carvajal, *Fiz. Nizk. Temp.* **26**, 404 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 296 (2000)].
20. Н.А. Клименко, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **34**, 1319 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 1038 (2008)].
21. V.O. Ruff and O. Bretschneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **210**, 173 (1933).
22. А.И. Прохвятилов, А.П. Исакина, *ФНТ* **9**, 419 (1983) [*Low Temp. Phys.* **9**, 213 (1983)].
23. L. Carl Yaws, *Handbook of Vapor Pressure*, New York (1994), v. 1.
24. *Freon Products, E.I. DuPont de Nemours and Company, Inc., Freon Products Division*, Wilmington, Delaware (1969).
25. E. Hala, V. Fried, and T. Boublik, *The Vapour Pressures of Pure Substances*, Elsevier, New York (1979).
26. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, А.И. Эренбург, Ф.С. Барыльник, *ФНТ* **8**, 533 (1982) [*Low Temp. Phys.* **8**, 263 (1982)].
27. *Таблицы физических величин*, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
28. Н. Парсонидж, Л. Стейвли, *Беспорядок в кристаллах*, Мир, Москва (1982).
29. H. Kiefte, R. Penney, and M.J. Clouter, *J. Chem. Phys.* **88**, 5846 (1988).
30. Э.А. Мелвин-Хьюз, *Физическая химия*, изд-во ИЛ, Москва (1962), т. 1.
31. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов, *Колебательные спектры многоатомных молекул*, Наука, Москва (1970).
32. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Физматгиз, М.-Л. (1963).
33. J.A. Janik, K. Otness, G. Solt, and G. Kosaly, *J. Chem. Phys.* **52**, 87 (1970).
34. В.А. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган, *ФНТ* **32**, 905 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 689 (2006)].
35. В.А. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган, *ФНТ* **33**, 1378 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1048 (2007)].
36. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, А.И. Эренбург, *ФНТ* **1**, 359 (1975) [*Low Temp. Phys.* **1**, 178 (1975)].
37. Н.Н. Гальцов, Н.А. Клименко, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **34**, 293 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 228 (2008)].

Phase transition and heat expansion of hexafluoroethane

N.A. Klymenko, N.N. Galtsov, and A.I. Prokhvatilov

The x-ray studies of polycrystalline C₂F₆ lattice parameters are performed. The data on linear and volume coefficients of thermal expansion are obtained for low- and high-temperature phases in the temperature range of 5 to 130 K. A significant anisotropy of the thermal expansion coefficient is established for a low-temperature monoclinic phase. The character of the anisotropy obtained is similar to that observed in laminar crystals. A strong decay of diffraction picture is observed for the high-temperature phase. It is suggested that this effect is caused by the lattice dynamic peculiarities of C₂F₆ which are defined by the strong rotational-translational interaction. Thus an increase of disorder in oriental and translational subsystems and formation of a “dynamic glass” state are made possible with rising temperature. The shift of orientation phase transition, temperature up to 70 K which was previously observed, is explained. Thermodynamic analysis of translational and rotational contributions to specific heat is performed. The evidence for the of extremely strong disinhibition of torsion rotation of C₂F₆. It is shown that the temperature dependence of the Grunaisen coefficient for the low-temperature phase of C₂F₆ is of qualitatively similar shape as that for ethane and other simple molecular matters. This can be an evidence for the closeness for both lattice dynamics and orientation disordering scenarios in the phase transition region for these matters.

PACS: 61.05.C– X-ray diffraction and scattering;
61.41.+e Polymers, elastomers, and plastics;
61.50.–f Structure of bulk crystals;
 61.50.Ah Theory of crystal structure, crystal symmetry; calculations and modeling.

Keywords: linear and volume coefficients of thermal expansion, polycrystalline C₂F₆, Grunaisen coefficient.