

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАЛОНОНИТРИЛА

Фадеев Ю.А., Кузнецов В.П., Салтанова Е.В.

ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет», Кемерово, Россия (650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), e-mail:kuzstu@kuzstu.ru

Исследовались фазовые переходы кристаллического малонитрила методом комбинационного рассеяния света. С помощью потенциала Кезома проведена оценка величины межмолекулярной водородной связи малонитрила в межмолекулярной плоскости CN...H. Установлено, что при температурах ниже температуры Кюри–Вейсса частота мягкой моды начинает увеличиваться, а в области температур от 120 до 180 К наблюдалось немонотонное уширение мягкой моды, и сделано предположение, что такое поведение ширины линии обусловлено изменением взаимодействия между фрагментами молекул, участвующих в водородной связи при фазовом переходе. На основе экспериментальных данных сделан вывод, что кристаллы малонитрила обладают слабыми сегнетоэлектрическими свойствами и фазовые переходы в таких кристаллах происходят по типу смещения.

Ключевые слова: малонитрил, водородная связь, фазовый переход, мягкая мода.

SPECTROSCOPIC STUDY OF MOLECULAR FERROELECTRIC USING CRYSTALLINE MALONONITRILE AS AN EXAMPLE

Fadeev Y.A., Kuznetsov V.P., Saltanova E.V.

Kuzbass state technical university, Kemerovo, Russia (650000, Kemerovo, Vesennaya street, 28), e-mail:kuzstu@kuzstu.ru

Crystalline malonitrile change of phases were studied by Raman scattering. Intermolecular hydrogen bond estimation of malonitrile in the intermolecular CN ... H plane was made using Keesom potential. It has been established that soft mode frequency begins to increase at temperature indices below Curie-Weiss temperature, and nonmonotonic broadening of soft mode was observed at temperatures from 120 K to 180 K. The assumption was made that the linewidth behavior depends on the change of interaction between molecules fragments, involved in hydrogen bonding at the change of phases. Based on experimental data, it is concluded that malonitrile crystals have weak ferroelectric properties and crystal phase transitions occur in displacement type.

Key words: malonitrile, hydrogen bond, change of phases, soft mode.

Известно, что в молекулярных кристаллах, в которых существует межмолекулярная водородная связь (H-связь), возможно коллективное поведение протонов [2]. Взаимодействие между H-связями оказывает влияние на структуру надмолекулярных комплексов в жидкости, на расположение молекул в твердом теле, а также на конформационные превращения самих молекул [4]. Особое внимание привлекают исследования, посвященные изучению роли H-связи в фазовых переходах в молекулярных кристаллах. Изменение структуры молекулярного кристалла приводит к изменению

пространственного положения молекул, которое сопровождается разрывом старых Н-связей и возникновением новых. Влияние водородных связей на упаковку молекул в кристаллах обсуждалось в [3]. Автором [3] отмечалось, что разрушение кристалла на элементы сопровождается разрывом водородных связей и резко сказывается на их свойствах. В то же время следует ожидать, что фазовые переходы в молекулярных кристаллах не должны сопровождаться значительными изменениями симметрии кристаллической решетки. Поскольку силовая характеристика межмолекулярной Н-связи значительно меньше химической, то фазовые переходы в молекулярных кристаллах происходят при незначительных температурных воздействиях. Особую роль в молекулярных кристаллах играют молекулы, способные образовывать не только Н-связь, но и участвовать в сравнимом по энергетике диполь-дипольном межмолекулярном взаимодействии. В случае появления спонтанной поляризации в веществе можно говорить о проявлении сегнетоэлектрических свойств и о сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Необходимо отметить одно важное обстоятельство, которое заключается в том, что спонтанная поляризация должна быть обратимой. Это свойство обратимости свидетельствует о том, что изменения структуры, происходящие в кристалле, в результате фазового перехода должны быть незначительными [1]. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов имеют непосредственную связь с динамикой кристаллической решетки. Согласно современным представлениям, сегнетоэлектрические кристаллы делятся на два класса: сегнетоэлектрики типа смещения и сегнетоэлектрики типа порядок-беспорядок [6].

Колебательная спектроскопия является одним из неразрушающих физических методов при изучении межмолекулярного взаимодействия и фазовых превращений в веществе. Фазовые переходы, происходящие в кристаллах, наиболее ярко проявляются в области решеточных колебаний. В данной работе исследовались фазовые переходы в кристаллическом малонитриле ($\text{CH}_2(\text{CN})_2$) методом комбинационного рассеяния света (КР). Спектры регистрировались на спектрофотометре ДФС-24 с использованием He-Cd лазера ЛПМ-11. Исследования образцов проводились в области температур от 303 до 77 К с использованием криостата на жидком азоте. Малонитрил при понижении температуры от точки плавления 304,7 К испытывает несколько фазовых переходов, с разной динамикой прохождения во времени [7].

В высокотемпературной фазе (Т-фазе) кристаллический малонитрил обладает моноклинной структурой с пространственной группой $P2_1/n = C_52h$. Элементарная ячейка кристаллического малонитрила в Т-фазе представлена на рис. 1. При построении элементарной ячейки использовались рентгеноструктурные данные, которые были опубликованы в [9; 10].

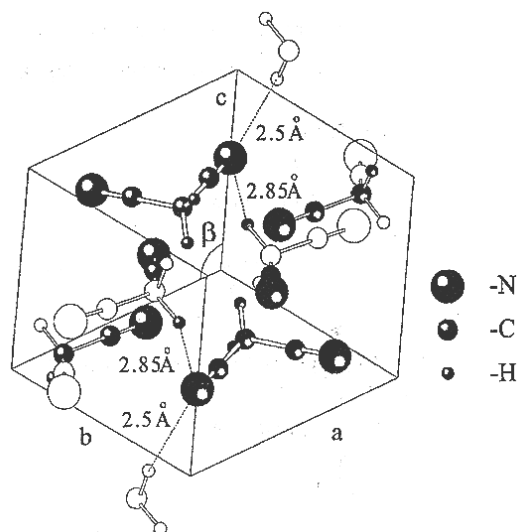


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллического малонитрила в Т-фазе.

В работе [5] на базе одного из методов исследования твердых тел – метода теории функционала плотности – был проведен расчет электронной структуры кристаллического малонитрила. Расчеты показали, что распределение полной электронной плотности в межмолекулярной плоскости CN...H указывает на делокализацию заряда между азотом и водородом соседних молекул. Последнее можно объяснить образованием межмолекулярной водородной связи. Величину этой связи в межмолекулярной плоскости CN...H можно оценить с помощью потенциала Кеезома [7]:

$$U(r, \theta_i, \theta_j, \varphi_i - \varphi_j) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\frac{\mu_i \mu_j}{r^3} g(\theta_i, \theta_j, \varphi_i - \varphi_j), & r > \sigma \end{cases}$$

где $g(\theta_i, \theta_j, \varphi_i - \varphi_j) = 2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j)$, здесь

$\mu_i = \mu_j = 3,57 \text{ D}$ – дипольный момент молекулы малонитрила, $r = 2,58 \text{ \AA}$ – расстояние

между диполями (рис. 1), $\theta_i = \theta_j = 90^\circ$, $\varphi_i = \varphi_j = 0^\circ$ – сферические углы, характеризующие направление дипольных моментов малонитрила с линией, соединяющей центры диполей. Потенциал Кеезома равен $U = 0,46 \text{ эВ} = 10,6 \text{ ккал} / \text{B}$, что соответствует порядку водородной связи в кристаллах.

Было сделано предположение о том, что в низкотемпературных фазах малонитрил обладает симметрией Pm (L-фаза) и P_2 (Т-фаза), а при фазовых переходах происходит потеря центра инверсии.

В низкотемпературных фазах в малонитриле происходят два быстрых и два медленных фазовых перехода. Быстрые фазовые переходы говорят о том, что их состояние можно рассматривать как метастабильное. Косвенное подтверждение наличия слабой

межмолекулярной водородной связи в кристаллическом малонитриле указывают результаты работы [7], где отмечалось, что «метастабильность» структуры молекулярного кристалла возрастает, если молекулы связаны в агломераты с водородными связями.

Поведение «мягкой моды» в спектрах КР кристаллов при фазовых переходах неоднократно обсуждалось в литературе. Наблюдение мягкой моды проводилось на монокристаллических образцах, т.к. спектр КР поликристаллического малонитрила более диффузный (рис. 2).

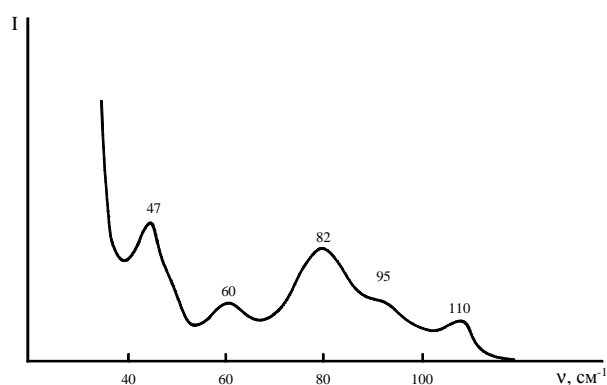


Рис. 2. Спектр КР поликристаллического малонитрила при $T = 295\text{K}$.

Для монокристаллического образца характерно, что с приближением к температуре Кюри–Вейсса T_0 при дальнейшем охлаждении кристалла происходит фазовый переход. Кристаллическая решетка из неустойчивого состояния переходит во все более устойчивое. Ниже T_C диэлектрическая проницаемость уменьшается с температурой и частота мягкой моды начинает увеличиваться, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3).

Известно, что интенсивность линии, относящейся к мягкой моде, с приближением к точке фазового перехода должна увеличиваться. Нам, к сожалению, не удалось выполнить подобные измерения из-за близости линии мягкой моды (ММ) к возбуждающей линии, но такая тенденция наблюдалась.

Как показали исследования, выполненные в [9], в области температур от 120 до 180 К наблюдалось немонотонное уширение мягкой моды. Полуширина линии мягкой моды в этом температурном интервале увеличилась с 4 до 10 cm^{-1} .

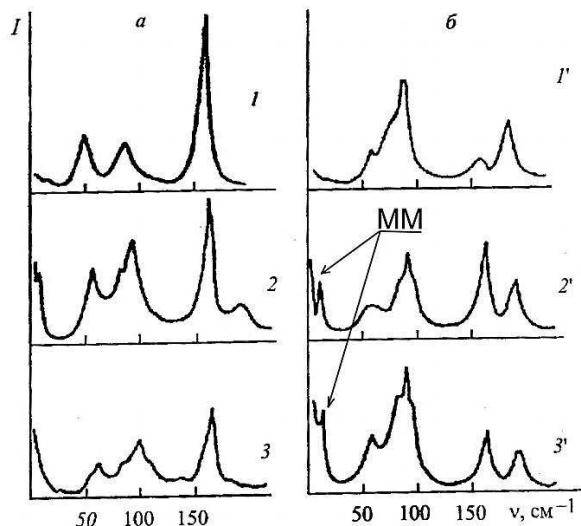


Рис. 3. Поляризованные спектры КР монокристаллического малонитрила в различных кристаллических фазах: а – геометрия поляризации возбуждающего и рассеянного излучений (aa); б – (ab). $T = 298$ (1,1'), 200 (2,2'), и 77 К (3,3').
 ММ – мягкая мода.

Можно предположить, что такое поведение ширины линии с температурой обусловлено изменением взаимодействия между фрагментами молекул, участвующих в водородной связи при фазовом переходе. Частотное поведение мягкой моды с температурой представлено на рис. 4.

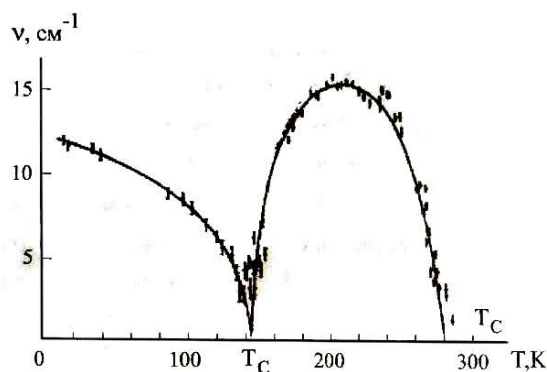


Рис. 4. Частотная зависимость мягкой моды от температуры в спектре КР малонитрила.

Как видно из полученных данных и результатов, с приближением к температуре фазового перехода частота ММ стремится к нулю [7; 8]. Аналогичная зависимость мягкой моды от температуры при $T \rightarrow T_C^-$ проявляется в низкочастотной области спектра кристаллического Hg_2Cl_2 (рис. 5).

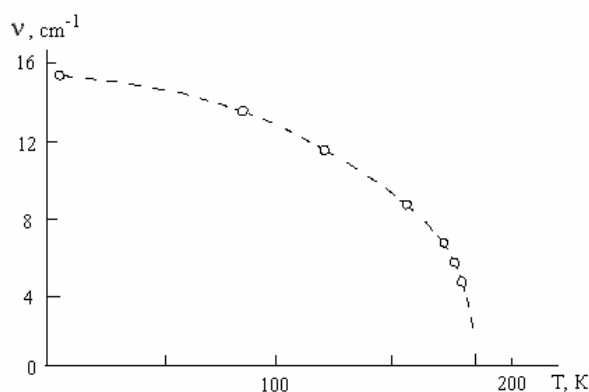


Рис. 5. Зависимость от температуры частоты мягкой моды в кристаллах Hg_2Cl_2 [6].

По характеру протекания фазовых переходов в малонитриле и исходя из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что кристаллы малонитрила обладают слабыми сегнетоэлектрическими свойствами, а рассмотренные фазовые переходы относятся к типу смещения.

Список литературы

1. Блинк Р. Сегнетоэлектрики с водородной связью и размерность решетки // Молекулярные взаимодействия : пер. с англ. / под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилла-Томаса. – М. : Мир, 1984. – С. 233.
2. Бэкингам Э. Основы теории межмолекулярных сил. Применение к малым молекулам // Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / под ред. Б. Пьюльмана. – М. : Мир, 1981. – 591 с.
3. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М. : Наука, 1971. – 424 с.
4. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М. : Мир, 1964. – 462 с.
5. Сечкарев А.В., Фадеев Ю.А., Пыркин А.Г. Спектры и строение малонитрила в кристаллическом состоянии // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 70. – Вып. 3. – С. 471–478.
6. Спектры комбинационного рассеяния и структурный фазовый переход в несобственных ферроэластиках Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 / Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков и др. // ЖЭТФ. – 1976. – Т. 70. – Вып. 4. – С. 1428–1444.
7. Фадеев Ю.А., Пыркин А.Г. Электронно-колебательная структура молекул и кристаллов. – Томск : Изд-во Томского ун-та, 1999. – 174 с.
8. Le Calve N., Pasquier B., Novak A. Vibrational study of phase transition of solid malonitrile. // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – № 12. – P. 6409–6413.

9. Nakamura N., Tanisaki S., Obatake K. X-ray study on phase transition in malononitrile // Phys. Let. – 1971. – Vol. 34 A. – № 7. – P. 372–373.
10. Obatake K., Tanisaki S. The crystal structure of malononitrile // Phys. Let. – 1973. – Vol. 44 A. – № 5. – P. 341–342.

Рецензенты:

Поплавной А.С., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой теоретической физики, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово.

Андреев А.Н., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой алгебры и геометрии, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово.

Полешук О.Х., д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической химии, ФГБОУ ВПО «Томский государственный педагогический университет» Министерства науки и образования, г. Томск.