

## Структура высокотемпературной фазы тетрафторметана CF<sub>4</sub>

Н.А. Клименко, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохватилов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: klymenko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 20 июня 2008г., после переработки 16 июля 2008 г.

Проведены рентгеновские исследования структуры высокотемпературной  $\beta$ -фазы и ориентационного  $\alpha$ - $\beta$  фазового перехода четырехфтористого углерода. Показано, что  $\beta$ -CF<sub>4</sub> имеет моноклинную ячейку с параметрами  $a = 13,732 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,815 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,429 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,6^\circ$ , которая подобна элементарной ячейке высокотемпературной фазы силана SiH<sub>4</sub>. В обоих веществах высокотемпературные фазы содержат по 32 различным образом ориентированные в моноклинной решетке молекулы. Обращено внимание на родственность установленных структур  $\beta$ -CF<sub>4</sub> и  $\beta$ -SiH<sub>4</sub> со структурами низкотемпературных фаз тяжелых тетрагалогидов метана  $\alpha$ -CCl<sub>4</sub> и  $\alpha$ -CBr<sub>4</sub>. Высказано предположение о близости ориентационных структур  $\beta$ -CF<sub>4</sub> и низкотемпературных фаз тяжелых тетрагалогидов метана. Определено, что фазовый переход в CF<sub>4</sub>, как и в силане, является переходом I рода и сопровождается значительным скачком объема, достигающим величины  $\Delta V/V = 4,5\%$ .

Проведено рентгеновські дослідження структури високотемпературної  $\beta$ -фазы та орієнтаційного  $\alpha$ - $\beta$  фазового перетворення чотирьохфтористого вуглецю. Показано, що  $\beta$ -CF<sub>4</sub> має моноклінну комірку з параметрами  $a = 13,732 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,815 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,429 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,6^\circ$ , яка подібна до елементарної комірки високотемпературної фазы силану SiH<sub>4</sub>. В обох речовинах високотемпературні фазы містять по 32 різноманітним чином орієнтовані в моноклінній ґратці молекули. Звернено увагу на близькість встановлених структур  $\beta$ -CF<sub>4</sub> та  $\beta$ -SiH<sub>4</sub> зі структурами низькотемпературних фаз важких тетрагалогідів метану  $\alpha$ -CCl<sub>4</sub> та  $\alpha$ -CBr<sub>4</sub>. Висловлено припущення про близькість орієнтаційних структур  $\beta$ -CF<sub>4</sub> та низькотемпературних фаз важких тетрагалогідів метану. Визначено, що фазове перетворення в CF<sub>4</sub>, як і в силані, є перетворенням I роду й супроводжується значним стрибком об'єму, що досягає величини  $\Delta V/V = 4,5\%$ .

PACS: 61.66.–f Структура конкретных кристаллических твердых тел.

Ключевые слова: тетрафторметан, структура, параметры решетки, фазовый переход.

### Введение

Тetraфторметан CF<sub>4</sub> в твердом состоянии при давлении равновесной упругости пара имеет только один фазовый переход при 76,2 К, обусловленный изменением ориентационного порядка молекул. Несмотря на значительные усилия многих исследовательских групп [1–3], до последнего времени оставались нерешенными ряд вопросов, касающихся как структуры фаз, так и поведения структурных параметров при фазовом переходе. Хронология и достижения в решении вопроса о структуре низкотемпературной фазы отражены в работах [1–7]. Окончательный результат от-

носительно структуры низкотемпературной фазы получен в исследованиях Fitch и Cockcroft [7]. Установлено, что моноклинная решетка низкотемпературной фазы тетрафторметана  $\alpha$ -CF<sub>4</sub> имеет симметрию  $C2/n$  и параметры  $a = 8,4098(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,3022(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,3506(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,588(1)^\circ$ . Элементарная ячейка содержит  $Z = 4$  определенным образом ориентированные молекулы CF<sub>4</sub>. Плотность тетрафторметана  $\rho$  по данным [7] составляет  $2,225 \text{ г/см}^3$ . Результаты [7] удовлетворительно согласуются с данными работы [3].

Первые попытки определения структуры высокотемпературной фазы  $\beta$ -CF<sub>4</sub> были предприняты в

рентгеновских исследованиях поликристаллических образцов [1,3]. Изучение поликристаллических образцов в температурной области существования этой фазы затруднено вследствие интенсивной их рекристаллизации. В облучаемом объеме вырастает ряд крупных кристаллитов, что приводит к нарушению равномерности распределения интенсивности в дебаевских кольцах и снижению точности определения как интенсивностей, так и углового положения отражений. В этой связи в работах [1,3] удалось получить не более шести отражений, что не позволило надежно определить даже тип ячейки  $\beta\text{-CF}_4$ . Было высказано только утверждение, что наблюдаемая дифракционная картина не соответствует кубической решетке и структура высокотемпературной фазы  $\text{CF}_4$  имеет более низкую, возможно, моноклинную или триклинную симметрию.

В настоящей работе с учетом полученных ранее данных продолжены исследования фазового перехода и высокотемпературной фазы тетрафторметана. Для получения оптимально информативных дифракционных данных были максимально использованы возможности как дифрактометрического, так и фотометодов рентгеновского анализа материалов.

#### Методика эксперимента

Экспериментальные результаты получены на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $K_\alpha$ -излучения медного анода  $\lambda_m = 1,54178 \text{ \AA}$  рентгеновской трубки. Образцы твердого поликристаллического тетрафторметана были получены непосредственно в гелиевом рентгеновском криостате при конденсации газа исследуемого вещества на плоскую медную подложку рабочей ячейки криостата. Конденсация производилась при температуре 60 К несколькими малыми порциями, затем образец толщиной до 0,1 мм отжигался при 70 К в течение 0,5 часа. До и после отжига записывали контрольные дифрактограммы. Информация о рентгеновской дифракционной картине получена в относительно широком интервале углов дифракции  $2\Theta = 20\text{--}60^\circ$ , в котором экспериментально возможно зафиксировать отражения от твердого тетрафторметана. Рентгенограммы записывали как в низкотемпературной ( $T < 76,2 \text{ К}$ ), так и в высокотемпературной фазе непосредственно вблизи перехода. Управление рентгеновским дифрактометром и сбор получаемой информации о дифракционной картине производили с помощью персонального компьютера. Измерение и стабилизацию температуры образцов осуществляли с погрешностью не более  $\pm 0,1 \text{ К}$ . Погрешность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки при дифрактометрическом методе исследования находилась в пределах  $\pm 0,02\%$  для

низкотемпературной фазы и возрастала практически вдвое для высокотемпературной фазы.

С целью получения более полной информации о дифракционной картине производили также съемки фоторентгенограмм от образцов  $\text{CF}_4$ . Использование фотометода позволило при достаточно больших экспозициях (до 3 часов) выявить кроме интенсивных значительное количество более слабых и очень слабых линий, не всегда фиксируемых дифрактометрическим методом. Процедура получения фоторентгенограмм была следующей. После проведения юстировки образца и записи дифрактограммы на гониометр устанавливали специальную цилиндрическую кассету с рентгеновской пленкой в светозащитном конверте. Радиус кассеты практически соответствовал расстоянию от оси гониометра до приемной щели счетчика импульсов. Отметка на пленке нуля отсчета производилась «располовиненным» поверхностью образца первичным рентгеновским пучком при юстировочном режиме дифрактометра. Затем поверхность образца поворачивали на угол  $\Theta$ , соответствующий фокусировке на пленке соответствующей группы отражений, и в рабочем режиме дифрактометра производили съемку фоторентгенограмм при экспозиции до 3 часов. Измерения положений дифракционных отражений выполнены на компараторе ИЗА-2. Интенсивности дифракционных линий были оценены по визуальной пятибальной шкале. Использование фотометода в дополнение к дифрактометрии позволило получить наглядное представление об исследованных конденсатах, проанализировать почти вдвое больший массив отражений и, что важно, определить начало интенсивной рекристаллизации, которая была заметной в основном только в высокотемпературной фазе. В проведенных нами экспериментах с использованием фотометода эффект «крупнокристалличности» удалось значительно уменьшить качанием подложки с образцом на  $\pm (2\text{--}3)^\circ$  вокруг вертикальной оси во время съемки фоторентгенограмм. Эта процедура приводила к более равномерному распределению интенсивности в дебаевских кольцах вследствие увеличения эффективного облучаемого объема. Таким образом были получены и проанализированы фоторентгенограммы в температурном интервале 77–85 К. Каждая из рентгенограмм содержала до 23–25 отражений.

Кристаллическая структура веществ наиболее надежно определяется при анализе дифракционных данных от монокристаллов. Для криокристаллов получение таких данных часто невозможно или сопряжено со значительными трудностями. Во-первых, криокристаллы имеют довольно низкие температуры плавления, что методически затрудняет выращивание монокристаллов. Во-вторых, ряд простейших молекулярных веществ, в том числе и галогенометаны, име-

ют фазовые переходы, сопровождаемые значительными скачками объема. Вследствие этого, если даже и удастся вырастить качественные монокристаллы вблизи точки плавления, то они разрушаются при фазовом переходе в низкотемпературную фазу. В связи с этим в большинстве случаев анализ структуры крио-кристаллов вынужденно проводится на базе данных об угловом положении и интенсивности рентгеновских отражений от поликристаллов. Порошковый метод установления структуры веществ по сравнению с монокристалльным методом обладает ограниченными возможностями. В основном это связано с тем, что в анализе используется сравнительно небольшой набор интенсивностей отражений, измеренных с меньшей точностью. Кроме того, однозначное решение структурной задачи затрудняется возможным присутствием в образцах текстуры, напряжений, дефектов решетки, макроблоков, перекрытием ряда отражений и др.

Определение кристаллической структуры обычно проводится в два этапа. На первом этапе на основе экспериментально определенного массива углов отражений определяется тип элементарной ячейки, ее параметры, количество молекул в ней и из анализа проведенного индентирования плоскостей отражения устанавливаются основные правила погасания отражений. Последняя процедура позволяет предложить возможные пространственные группы симметрии. На втором этапе исследование структур крио-кристаллов проводится путем создания различных моделей взаимного ориентационного положения молекул в элементарной ячейке предполагаемой пространственной группы симметрии и расчета интенсивности отражений.

В последнее время благодаря компьютеризации вычислительной техники стало возможным использование трудоемких аналитических методов для определения типа решетки даже низкосимметричных кристаллов. В данной работе использована программа «Dicvol» [8], основанная на модифицированном методе Ито, позволяющем итерационной процедурой перебора экспериментальных некопланарных векторов обратной решетки определить в одной из сингоний элементарную ячейку, соответствующую наилучшему согласию расчетной и экспериментальной рентгенограмм.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы низкотемпературной моноклинной и высокотемпературной фаз  $\text{CF}_4$ . Видно, что ориентационный фазовый переход приводит к значительному изменению дифракционной картины, свидетельствующему об изменении симметрии кристаллов в точке фазового перехода  $T_C = 76,2$  К. Наблюдаемое в высокотемпературной фазе

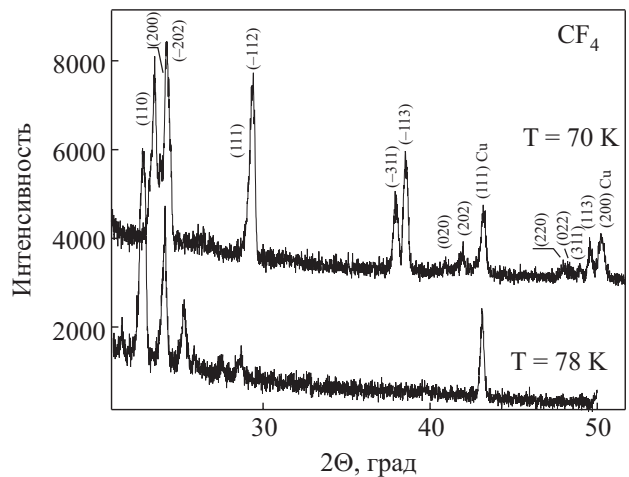


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы низкотемпературной (70 К) и высокотемпературной (78 К) фаз поликристаллического тетрафторметана.

уменьшение количества линий и интегральной интенсивности дифракции связаны, скорее всего, с повышением симметрии решетки и ориентационного беспорядка в ней молекул. Однако в отличие от многих пластичных фаз молекулярных кристаллов, образованных глобулярными молекулами, высокотемпературная фаза тетрафторметана имеет решетку симметрии ниже кубической гранецентрированной. Такой вывод, основанный на базе полученных в настоящей работе результатов, соответствует ранее сделанным заключениям на основе полученных данных спектроскопических [2,9] и структурных [1,3] исследований. Более того, проведенное нами качественное сопоставление дифракционных картин высокотемпературных фаз  $\text{CF}_4$  и  $\text{SiH}_4$  [10] позволило сделать вывод об их изоструктурности (см. рис. 2).

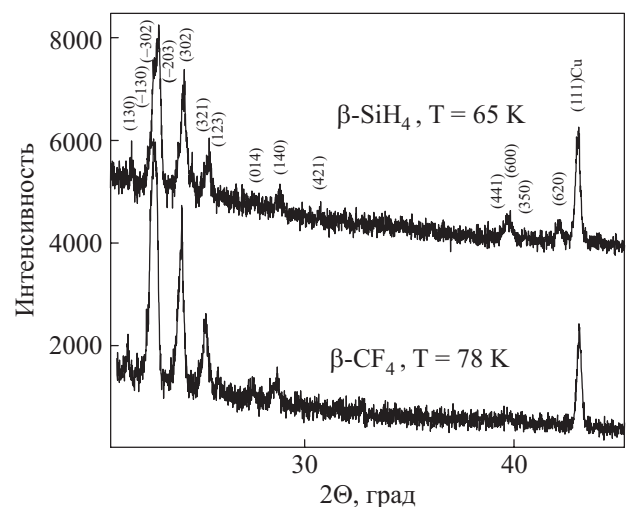


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы высокотемпературных фаз тетрафторметана  $\text{CF}_4$  и силана  $\text{SiH}_4$ .

Подтверждение этому было получено при последующем количественном анализе экспериментальных данных. Дифрактограммы и фоторентгенограммы нескольких образцов β-CF<sub>4</sub> были проиндексированы с использованием программы «Dicvol». В табл. 1 приведены результаты индексирования одной из фоторентгенограмм, соответствующие наилучшему согласию расчетных и экспериментальных углов отражений. Здесь же приведено сравнение с дифрактометричес-

кими измерениями. Видно, что результаты дифрактометрии и фотометода дополняют друг друга и расширяют массив данных для структурного анализа. Однако при этом надо отметить, что вследствие рекристаллизации и, возможно, наличия в образцах β-CF<sub>4</sub> текстуры нет полного соответствия фото- и дифрактограмм. Так, на фоторентгенограммах из триплета (13–1), (30–2), (20–3) не выделяется линия (30–2), она совмещается с (20–3). Аналогичная ситуа-

Таблица 1. Сравнение дифрактограммы и фоторентгенограммы высокотемпературной фазы CF<sub>4</sub> при T = 78 К с расчетной рентгенограммой. Интенсивности на фоторентгенограмме оценены визуально по пятибалльной шкале (ос. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о.сл. — очень слабая)

Дифрактограмма		Расчет				Фоторентгенограмма	
2Θ, град	I, имп/с	(hkl)	2Θ <sub>р</sub> , град	Δ2Θ, град	ΔQ	2Θ, град	I <sub>rel</sub>
21,57	51,3	1 1 –3	21,67	0,1	0,00054	21,562	сл.
22,619	571,2	1 3 –1	22,672	0,053	0,00005	22,664	с.
—	—	3 0 –2	22,858	0,08	0,0001	—	—
22,959	1349,7	2 0 –3	23,071	0,013	0,00064	22,884	о.с.
23,912	769,2	3 1 –2	23,903	0,009	0,00005	—	—
24,117	607,6	2 1 –3	24,107	0,01	0,00006	24,142	с.
—	—	1 2 –3	24,823	0,167	0,00103	24,99	сл.
25,214	129,6	2 3 –1	25,236	0,022	0,00014	—	—
—	—	1 3 –2	25,352	0,016	0,0001	25,336	ср.
25,471	173,9	1 2 3	25,482	0,011	0,00007	—	—
27,49	—	0 1 4	27,515	0,035	0,00028	27,444	сл.
—	—	1 0 4	27,805	0,109	0,00075	27,696	о.сл.
—	—	4 0 –2	28,502	0,047	0,00036	28,45	сл.
28,634	60,9	1 4 0	28,614	0,02	0,00014	—	—
—	—	3 0 3	28,818	0,022	0,00016	28,796	ср.
—	—	4 2 1	30,692	0,072	0,00054	30,62	о.сл.
31,70	22	2 4 1	31,719	0,019	0,00027	31,658	сл.
32,74	26	5 0 0	32,67	0,07	0,00005	32,538	о.сл.
34,33	19	3 3 –3	34,342	0,012	0,00012	34,362	о.сл.
—	—	3 4 –1	34,607	0,007	0,00006	34,614	о.сл.
—	—	3 2 –4	35,115	0,002	0,00003	35,118	о.сл.
—	—	4 4 1	39,37	0,036	0,00006	39,364	сл.
39,69	25	5 0 3	39,644	0,002	0,00002	39,646	сл.
—	—	0 0 6	40,378	0,008	0,00008	40,37	о.сл.
—	—	6 1 –2	41,56	0,068	0,00066	41,628	о.сл.
—	—	6 3 –1	45,145	0,005	0,00005	45,15	о.сл.
—	—	6 2 –3	45,705	0,083	0,0009	45,622	о.сл.

ция наблюдается для слабой линии (31–2), которая перекрывается с линией (21–3), а также в триplete (23–1), (13–2), (123) и дублете (140) и (303). В случае фотометода основной причиной «ненаблюдения» отдельных близко расположенных линий является то обстоятельство, что в наших экспериментах фоторентгенограммы были получены (как уже отмечалось ранее) в условиях дифракции на плоских образцах. Вследствие этого некоторые линии недостаточно сфокусированы, размыты, что в ряде случаев затрудняет разделение лежащих близко к друг другу отражений.

В результате проведенных исследований и расчетов установлено, что  $\beta$ -CF<sub>4</sub> при температуре 77 К имеет моноклинную решетку с параметрами  $a = 13,732 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,815 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,429 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,6^\circ$ . Количество молекул  $Z$  в элементарной ячейке объемом  $V = 44,35 \text{ см}^3/\text{моль}$  равно 32. Полученная плотность  $\rho = 1,985 \text{ г/см}^3$  с учетом того, что рентгеновская плотность должна быть несколько больше пикнометрической, относительно неплохо согласуется с данными работ [11,12], по оценке авторов которых плотность тетрафторметана при 77 К и давлении  $P = 1 \text{ атм}$  равна  $(1,943 \pm 0,007) \text{ г/см}^3$ , а молярный объем  $V = 45,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Таким образом, высокотемпературная фаза  $\beta$ -CF<sub>4</sub> имеет моноклинную ячейку, подобную полученной нами ранее [10] для  $\beta$ -SiH<sub>4</sub>. Ориентационный фазовый  $\alpha$ - $\beta$  переход в CF<sub>4</sub>, как и в SiH<sub>4</sub>, сопровождается изменением количества молекул от 4 до 32, т.е. увеличением ориентационного беспорядка и повышением общей симметрии кристаллов в рамках моноклинной сингонии.

Данные настоящей работы о структурных характеристиках  $\beta$ -CF<sub>4</sub> совместно с результатами исследований параметров и объема решетки низкотемпературной фазы  $\alpha$ -CF<sub>4</sub> вблизи  $T_C$  позволили определить изменение объема при фазовом переходе. Полученные рентгенограммы при отдельных температурах в области существования низкотемпературной фазы в общем подтвердили характер теплового изменения моноклинной ячейки, установленный ранее в работах [3,13–15] (рис. 3). Однако при низких температурах полученные нами значения молярных объемов систематически ниже (в среднем на 0,3–0,4%) определенных в более ранних исследованиях (рис. 3, полые кружки и квадраты соответственно). С приближением к температуре фазового перехода это расхождение практически исчезает, это повысило нашу уверенность в оценке скачка объема. Вблизи температуры фазового перехода  $T_C = 76,2 \text{ К}$  величина объема элементарной ячейки низкотемпературной  $\alpha$ -CF<sub>4</sub> фазы равна  $42,15 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Следовательно, относительное изменение объема решетки CF<sub>4</sub> в интервале температур 75–77 К, включающем фазовый переход, довольно ве-

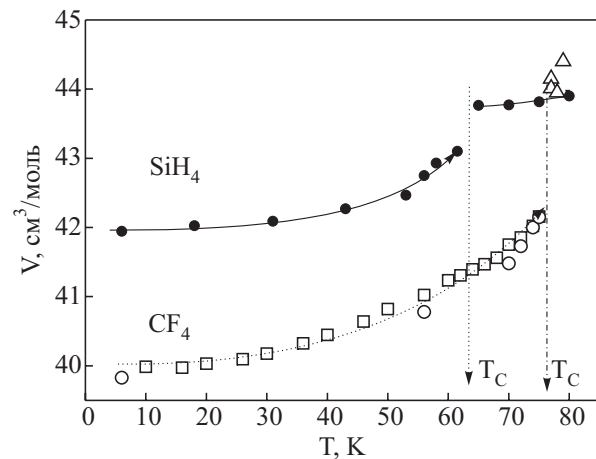


Рис. 3. Температурная зависимость молярного объема низкотемпературной и высокотемпературной фаз четырехфтористого углерода: (□) — данные работы [15], (○) и (△) — настоящая работа. Для сравнения приведены данные по температурной зависимости молярного объема SiH<sub>4</sub>, полученные нами ранее [16].

лико и составляет около  $2,1 \text{ см}^3/\text{моль}$  или  $\Delta V/V \approx 4,5\%$ .

Полученная величина скачка объема при фазовом переходе соответствует среднему значению полученных в работах [11,12] скачков  $\Delta V = 2,2 \text{ см}^3/\text{моль}$  и  $\Delta V = 1,8 \text{ см}^3/\text{моль}$  соответственно. Согласно проведенной в [12] оценке по уравнению Клапейрона–Клаузиуса с использованием теплоты перехода  $\Delta H = 354 \text{ кал/моль}$  [5,17] и величины  $dP/dT = 97 \text{ кг/см}^2 \cdot \text{К}$  получена также величина  $\Delta V = 2,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ , совпадающая с полученным нами экспериментальным значением.

Из сравнения температурных зависимостей молярных объемов твердых фаз тетрафторметана и силана (рис. 3) следует довольно любопытное заключение. Низкотемпературные упорядоченные фазы имеют сильно различающиеся (~5%) объемы решеток, а ориентационные переходы в обоих веществах приводят к фазам практически с одинаковыми объемами. Последнее является в основном следствием того факта, что скачок объема на переходе в CF<sub>4</sub> в два раза больше, чем в SiH<sub>4</sub>. В результате переходов образуются изоструктурные фазы с одинаковой степенью разупорядочения молекул одинаковой симметрии. Отмеченная совокупность полученных данных может быть обусловлена близостью энергий решеток высокотемпературных фаз рассматриваемых веществ. В пользу такого предположения свидетельствует малое различие их температур и теплот плавления, которые равны  $T_{tr} = 89,48 \text{ К}$ ,  $Q = 169,8 \text{ кал/моль}$  для CF<sub>4</sub> и  $T_{tr} = 88,5 \text{ К}$ ,  $Q = 159,5 \text{ кал/моль}$  для SiH<sub>4</sub>. Различия же их молекулярных диаметров и сил нецентрального октупольного взаимодействия определяют объемы в



основном ориентационно упорядоченных фаз при низких температурах.

Таким образом, из полученных результатов следует, что высокотемпературное фазовое превращение в CF<sub>4</sub>, несмотря на его подготовку по кинетике переходов второго рода [9,18], бесспорно является переходом первого рода, поскольку сопровождается значительным скачком объема и увеличением ориентационного беспорядка. Вместе с тем отметим, что в результате фазового перехода в тетрафторметане не происходит полное ориентационное разупорядочение вплоть до температуры его плавления. Об этом, в частности, свидетельствует установленная относительно низкая симметрия решетки (моноклинная) высокотемпературной фазы. В молекулярных кристаллах высокотемпературные пластические ориентационно разупорядоченные фазы имеют, как правило, кристаллическую структуру высокой симметрии — чаще всего, гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с малым количеством в ней молекул. Окончательное решение вопроса об ориентационной структуре и пространственной группе симметрии β-CF<sub>4</sub> станет возможным только в результате дифракционных структурных исследований монокристаллов.

В то же время полученные результаты позволяют провести сравнение со структурами фаз других более тяжелых тетрагалогидов метана, что, возможно, облегчит в дальнейшем окончательное решение структурной задачи. Высокотемпературные фазы твердых CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub>, Cl<sub>4</sub>, как и метана CH<sub>4</sub>, ориентационно разупорядочены и имеют ГЦК решетку с четырьмя молекулами в ячейке. Низкотемпературные же фазы имеют моноклинные решетки с количеством молекул  $Z = 32$  [19–23] и, как высокотемпературные β-CF<sub>4</sub>, β-SiH<sub>4</sub>, характеризуются высокой степенью ориентационного беспорядка молекул. Получаемые дифракционные картины от низкотемпературных фаз тяжелых галогенометанов качественно подобны фото- и дифрактограммам высокотемпературных фаз силана и тетрафторметана (см. рис. 4).

Приведенные факты, с одной стороны, могут свидетельствовать о возможной изоструктурности ячеек и одинаковом характере ориентационного упорядочения молекул в сравниваемых фазах. Это может облегчить процедуру моделирования ориентационной структуры высокотемпературных фаз β-CF<sub>4</sub> и β-SiH<sub>4</sub>, поскольку для α-CBr<sub>4</sub> надежно установлена пространственная симметрия  $C2/c$  из монокристалльных данных [21]. С другой стороны, для тяжелых тетрагалогидов метана при низких температурах и определенных условиях не исключена вероятность еще одного фазового перехода, приводящего к дальнейшему повышению ориентационного порядка молекул и понижению

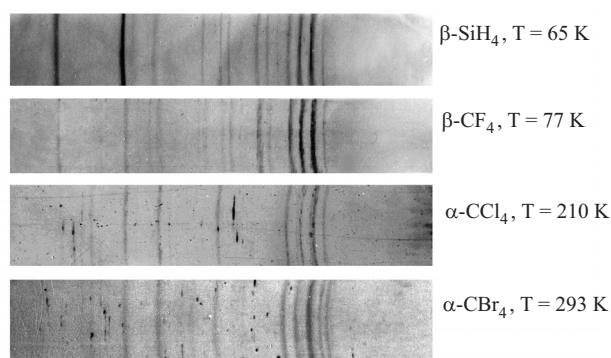


Рис. 4. Фоторентгенограммы высокотемпературных фаз силана SiH<sub>4</sub>, тетрафторметана CF<sub>4</sub> и низкотемпературных фаз тетрахлорметана CCl<sub>4</sub>, тетрабромметана CBr<sub>4</sub>. Температуры ориентационных фазовых переходов для них равны 63,45, 76,2, 225,3 и 320,1 К соответственно. На рисунке приведены температуры съемки фоторентгенограмм. Фоторентгенограммы SiH<sub>4</sub> и CF<sub>4</sub> получены от плоских образцов, а для CCl<sub>4</sub> и CBr<sub>4</sub> — от цилиндрических образцов  $\varnothing = 0,5$  мм в дебаевской камере РКУ-114М.

симметрии кристаллов. Однако при давлениях равновесной упругости пара в этих кристаллах, в отличие от CF<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub>, такой фазовый переход не наблюдается вплоть до гелиевых температур. Замораживание довольно неупорядоченных состояний обусловлено значительными вращательными барьерами в кристаллах тяжелых галогенометанов [10]. В то же время при повышенных давлениях, например в CCl<sub>4</sub>, обнаружен еще один фазовый переход [24]. Установлено, что при сжатии кристаллов давлением около 10 кбар происходит понижение пространственной группы симметрии обычно наблюдаемой моноклинной решетки от  $C2/c$  до  $P2_1/c$  с одновременным уменьшением количества молекул в ячейке от 32 до 4. Элементарная моноклинная ячейка при этом имеет следующие параметры  $a = (9,079 \pm 0,012)$  Å,  $b = (5,764 \pm 0,003)$  Å,  $c = (9,201 \pm 0,004)$  Å,  $\beta = (104,29 \pm 0,05)^\circ$ . В последнее время фазовые переходы под давлением были обнаружены также в силане SiH<sub>4</sub> [25–27] и тетрафторметане CF<sub>4</sub> [28]. В обоих веществах, как и в CCl<sub>4</sub>, под давлением происходит фазовый переход, приводящий к понижению симметрии моноклинных решеток до  $P2_1/c$  [21,24].

Обращает на себя внимание еще один необычный факт. Из всей группы галогенометанов тетрафторметан выделяется довольно низкой температурой плавления. Несмотря на существенное увеличение массы, момента инерции и квадрупольного момента молекул CF<sub>4</sub> относительно молекул метана [10], тетрафторметан имеет температуру плавления 89,2 К, что всего на 1,2 К ниже  $T_m$  метана. Аналогичная ситуация наблюдается также для силана [10]. Это может означать, что процессы разрушения дальнего ориентационного

и трансляционных порядков в  $\text{CF}_4$  и  $\text{SiH}_4$  тесно взаимосвязаны и «ведущим» при этом является процесс ориентационного «плавления», приводящий в итоге к одновременному разрушению ориентационного и трансляционного порядков кристалла. В этой связи необходимо еще раз отметить, что, согласно полученным нами данным, ориентационный фазовый переход сопровождается значительными энтальпией и скачком объема.

В связи с проводимым здесь анализом структур молекулярных кристаллов, образованных тетраэдрическими молекулами, можно высказать следующее предположение.

Галогенометаны по аналогии с дейтерометаном можно условно рассматривать как чистый метан под высоким давлением. При таком подходе получаемая для галогенометанов и силанов структурная информация может являться базовой и полезной для прогноза фазовых переходов и структуры фаз высокого давления в  $\text{CH}_4$ .

### Заключение

В результате проведенных экспериментов установлена моноклиная симметрия высокотемпературной фазы тетрафторметана. Показано, что моноклиная ячейка с параметрами  $a = 13,732 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,815 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,429 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,6^\circ$  подобна элементарной ячейке высокотемпературной фазы силана. В обоих веществах высокотемпературные фазы имеют моноклинные решетки с 32 различными образом ориентированными молекулами. Прослежена родственность установленных структур  $\beta\text{-CF}_4$  и  $\beta\text{-SiH}_4$  со структурами низкотемпературных фаз тяжелых тетрагалогенидов метана  $\alpha\text{-CCl}_4$  и  $\alpha\text{-CBr}_4$ . Высказано предположение о близости, а возможно, и тождественности ориентационных структур всех рассматриваемых фаз. Для доказательства этого утверждения требуется проведение дополнительных структурных исследований, желательных на монокристаллах. Обращено внимание на незавершенность формирования ориентационных структур и фазовых переходов в тетрагалогенидах метана и силане при повышении и понижении температуры. С одной стороны, в  $\text{CF}_4$  и  $\text{SiH}_4$  отсутствуют полностью ориентационно разупорядоченные пластические ГЦК фазы, наблюдаемые, как правило, в предплавильной области температур в кристаллах, образованных «глобулярными» молекулами. С другой стороны, в тяжелых галогенометанах наблюдаемые при обычном давлении низкотемпературные фазы не достаточно упорядочены и являются метастабильными для предельно низких температур. В связи с этим при определенных условиях в таких кристаллах возможен фазовый переход в более упорядоченную фазу более низкой симметрии. Высказано мнение, что та-

кие переходы в веществах рассматриваемого класса осуществляются в условиях сжатия кристаллов высоким давлением.

1. S.C. Greer and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **51**, 4583 (1969).
2. R.P. Fournier, R. Savoie, F. Besette, and A. Cabana, *J. Chem. Phys.* **49**, 1159 (1968).
3. D.N. Bol'shutkin, V.M. Gasan, A.I. Prokhvatilov, and A.I. Erenburg, *Acta Crystallogr.* **B28**, 3542 (1972).
4. Y.A. Sataty, A. Ron, and F.N. Herbstein, *J. Chem. Phys.* **62**, 1094 (1975).
5. T. Shinoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **55**, 101 (1979).
6. G. Pepe and J.M. Gay, *J. Chem. Phys.* **90**, 5735 (1989).
7. A.N. Fitch and J.K. Cockcroft, *Z. Kristallogr.* **203**, 29 (1993).
8. A. Boultif and D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **24**, 987 (1991).
9. J.G. Aston, O.R. Stottlemeyer, and G.R. Murrey, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1281 (1960).
10. А.И. Прохвятилов, Н.Н. Гальцов, Н.А. Клименко, М.А. Стржеменчый, *ФНТ* **34**, 185 (2008).
11. J.W. Stewart and R.J. LaRock, *J. Chem. Phys.* **28**, 425 (1958).
12. J.W. Stewart, *J. Chem. Phys.* **33**, 128 (1960).
13. В.М. Гасан, А.И. Прохвятилов, А.И. Эренбург, *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков, в.10, 128 (1970).
14. В.М. Гасан, И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, А.И. Эренбург, *Физика и химия твердого тела*, НИФХИ им. Л.Я. Карпова Москва, в. 5, 65 (1974).
15. В.М. Гасан, А.И. Прохвятилов, И.Н. Крупский, *Термофизические свойства веществ и материалов*, ГСССД, изд-во Стандартов, Москва, в. 9, 96 (1976).
16. Н.Н. Гальцов, Н.А. Клименко, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **34**, 293 (2008).
17. A. Eucken and F. Schroder, *Z. Phys. Chem.* **B41**, 307 (1938).
18. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, and V.A. Popov, *Phys. Status Solidi* **37**, 65 (1970).
19. C.F. Finbak and O. Haasel, *Z. Phys.Chem.* **B36**, S.301 (1937).
20. R. Rudman and B. Post, *Science* **154**, 1009 (1966).
21. M. More, F. Baert, and I. Lefebvre, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3681 (1977).
22. M. More, I. Lefebvre, and S. Fourret, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3862 (1977).
23. C.S. Wier, J.G. Piermarini, and S. Block, *J. Chem. Phys.* **50**, 2089 (1969).
24. J.G. Piermarini and A.B. Braun, *J. Chem. Phys.* **56**, 1974 (1973).
25. O. Degtyareva, M.M. Canales, A. Bergara, X.-J. Chen, Y. Song, V. Struzhkin, H. Mao, and R.J. Hemley, *Phys. Rev.* **B76**, 064123 (2007).
26. X.-J. Chen, V.V. Struzhkin, Y. Song, A.F. Goncharov, M. Ahart, Z. Liu, H. Mao, and R.J. Hemley, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **105**, 20 (2008).
27. M.I. Eremets, I.A. Trojan, S.A. Medvedev, J.S. Tse, and Y. Yao, *Science* **319**, 1506 (2008).

28. D. Shindo, T. Yoshii, Y. Akahama, and H. Kawamura, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 10653 (2002).

### Structure of high temperature phase of CF<sub>4</sub>

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

The x-ray investigation of the high temperature  $\beta$ -phase structure and the orientational  $\alpha$ - $\beta$  phase transition in CF<sub>4</sub> has been carried out. It is shown that  $\beta$ -CF<sub>4</sub> has a monoclinic cell  $a = 13,732 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,815 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,429 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,6^\circ$  similar to the elementary cell of the high temperature phase of SiH<sub>4</sub>. The high temperature phases of both materi-

als contain 32 molecules in the monoclinic lattice which are competed in different way. It is found that structures of  $\beta$ -CF<sub>4</sub> and  $\beta$ -SiH<sub>4</sub> are similar to those of low-temperature  $\alpha$ -CCl<sub>4</sub> and  $\alpha$ -CBr<sub>4</sub>. The suggestion has been made that  $\beta$ -CF<sub>4</sub> and low-temperature phases of heavy methane tetrahaloids are close in orientational structure. It is established that like in SiH<sub>4</sub>, the phase transition in CF<sub>4</sub> is the first-order one, followed by a great volume jump which amounts to  $\Delta V/V = 4,5\%$ .

PACS: **61.66.-f** Structure of specific crystalline solids.

Keywords: tetraformethane, structure, lattice parameters, phase transition.