

## Структура низкотемпературной фазы 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: klymenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 7 августа 2009 г., после переработки 9 сентября 2009 г.

Проведены рентгеновские исследования поликристаллов  $C_2F_6$  в температурном интервале 6–140 К. Для низкотемпературной фазы установлена моноклинная структура с параметрами решетки при 6 К, равными  $a = 8,9725 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,9546 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,3936 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,07$  град. Элементарная ячейка содержит 4 молекулы. Проведен совместный анализ рентгеновских и ранее выполненных нейтронографических данных, в результате которого для низкотемпературной фазы  $C_2F_6$  предложена пространственная группа симметрии  $P2_1/m (C_{2h}^2)$ . Установлено, что ориентационный фазовый структурный переход при 103,97 К моноклинной решетки в кубическую объемно центрированную решетку сопровождается большим скачком объема  $\Delta V/V = 4,01\%$ . Этим обстоятельством объясняются наблюдаемые в твердом гексафторэтаноле значительные эффекты переохлаждения и перегрева фаз. Проведен подробный сравнительный анализ кристаллической структуры и физических свойств твердых фаз этана и его галогенозамещенных  $C_2F_6$ ,  $C_2Cl_6$  и  $C_2Br_6$ .

Проведено рентгеновські дослідження полікристалів  $C_2F_6$  в температурному інтервалі 6–140 К. Для низькотемпературної фази встановлено моноклінну структуру з параметрами ґратки при 6 К, які дорівнюють  $a = 8,9725 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,9546 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,3936 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,07$  град. Елементарна комірка містить 4 молекули. Проведено спільний аналіз рентгеновських та раніше виконаних нейтронографічних даних, у результаті якого для низькотемпературної фази  $C_2F_6$  запропоновано просторову групу симетрії  $P2_1/m (C_{2h}^2)$ . Встановлено, що орієнтаційне фазове структурне перетворення при 103,97 К моноклінної ґратки в кубічну об'ємно центровану ґратку супроводжується великим стрибком об'єму  $\Delta V/V = 4,01\%$ . Цією обставиною пояснюються значні ефекти переохолодження та перегріву фаз, що спостерігаються в твердому гексафторетані. Проведено детальний порівняльний аналіз кристалічної структури та фізичних властивостей твердих фаз етану та його галогенозамішених  $C_2F_6$ ,  $C_2Cl_6$  та  $C_2Br_6$ .

PACS: **61.50.-f** Структура объемных кристаллов;  
61.50.Ah Теория кристаллической структуры, симметрия кристаллов, вычисление и моделирование;  
**61.41.+e** Полимеры, эластомеры и пластики;  
61.05.C- Рентгеновская дифракция и рассеивание.

Ключевые слова: низкотемпературная фаза, моноклинная структура,  $C_2F_6$ , рентгеновские исследования.

Молекулы гексафторэтана  $C_2F_6$  обладают симметрией  $D_{3d}$  и имеют молекулярный вес  $M = 138,1$  а.е.м. Ожижение газа при атмосферном давлении происходит при температуре 194,86 К, кристаллизуется  $C_2F_6$  при 173,09 К. Упругость пара в тройной точке достигает величины 28,3 кПа. В твердом состоянии при температуре  $T_c = 103,97$  К происходит структурный фазовый переход [1], связанный с изменением вращательного состояния молекул.

Структура высокотемпературной фазы  $C_2F_6$  впервые была определена методом дифракции нейтронов в работе [2] на поликристаллических образцах. Установ-

лено, что она имеет объемно центрированную кубическую решетку симметрии  $Im\bar{3}m$  с двумя молекулами в элементарной ячейке  $Z = 2$ . При 110 К определен параметр решетки  $a = 6,1412 \text{ \AA}$ . Было отмечено, что эта фаза имеет высокую степень молекулярного ориентационного беспорядка. Из полученных авторами результатов следовало, что переход к фазе более низкой симметрии происходит не при 104 К, как считалось ранее [1,3], а при более низких температурах в интервале 40–70 К. Именно здесь авторами обнаружено существование высоко- и низкотемпературной фаз. Структура низкотемпературной фазы в этой работе не

определена, однако обращено внимание, что полученные нейтронограммы не индицируются в рамках предложенной в [3] моноклинной ячейки.

Авторами [4] в результате исследований рассеяния нейтронов в интервале температур 70–170 К были подтверждены кубическая ОЦК структура высокотемпературной фазы, ее сильная ориентационная разупорядоченность и наличие в твердом  $C_2F_6$  фазового превращения в области 103 К. Как следует из работ [5,6], высокотемпературные фазы более тяжелых галоидозамещенных этана, например гексахлорэтана  $C_2Cl_6$ , имеют также кубическую ОЦК решетку симметрии  $Im\bar{3}m$  с ориентацией осей молекул вдоль объемной диагонали ячейки.

Попытка определения структуры низкотемпературной фазы  $C_2F_6$  рентгеновским методом впервые была предпринята в работе [3] на монокристаллах, выращенных в кварцевом капилляре диаметром 0,5 мм. Для получения набора дифракционных данных использован фотометод Вайсенберга. Применялось излучение медного анода. При прохождении по температуре через фазовый переход в низкотемпературную фазу из 24 монокристаллов уцелел только 1 образец. Было определено, что низкотемпературная фаза имеет моноклинную решетку с двумя молекулами в элементарной ячейке. При температуре 83 К в работе получены следующие параметры решетки:  $a = 9,3 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,1 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,6 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 153,7^\circ$ , которые соответствуют плотности  $2,06 \text{ г/см}^3$ . На основе проведенного анализа полученных структурных данных для низкотемпературной фазы предложена пространственная группа симметрии  $P2_1/m (C_{2h}^2)$ . Однако, как уже отмечалось выше, полученные в работе [3] результаты не соответствуют данным нейтронографических исследований [2]. В частности, на базе приведенных в [3] параметров решетки невозможно проиндицировать нейтронограммы низкотемпературной фазы.

Из проведенного выше краткого обзора литературных данных следует, что имеющаяся структурная информация о фазовом переходе, структуре фаз, характере и величине ориентационного беспорядка молекул весьма противоречива и до последнего времени не получены ответы на ряд этих важных вопросов. Отсутствуют также сведения о термодинамических характеристиках фазового перехода в гексафторэтана. Целью настоящего исследования являлось надежное установление симметрии и параметров кристаллической решетки низкотемпературной фазы  $C_2F_6$ , уточнение температуры фазового перехода и определение скачка объема на нем, а также проведение сравнительного анализа со структурными превращениями в других кристаллах галоидозамещенных этана.

### Техника эксперимента

Поликристаллические образцы для исследований были получены непосредственно в рентгеновском

криостате при вакуумной конденсации газа  $C_2F_6$  на предварительно охлажденную медную подложку. Исходная температура подложки для большинства серий экспериментов составляла 70 К, но в некоторых экспериментах она колебалась от 45 до 145 К. Чистота исходного газа составляла 99,96%. Газ осаждался несколькими порциями, каждая из которых соответствовала изменению давления в системе напуска 5–10 мм рт.ст. При этом скорость осаждения отдельной порции составляла  $\sim 1,7 \text{ мл/с}$ . Полученные образцы в последствии отжигались в течение получаса при температуре при 100–120 К, что позволяло убрать механические напряжения. Во время отжига производилась запись исходной рентгеновской дифрактограммы. Затем отожженные образцы охлаждались до 6 К, либо нагревались до 140 К, после чего производили съемку дифрактограмм в режимах шагового нагрева или охлаждения соответственно. Скорость изменения температуры при нагреве и охлаждении образцов находилась в пределах 0,4–0,5 К/мин. Величина шага по температуре в разных экспериментах колебалась от 2 до 5 К. Особое внимание уделяли области фазового перехода, где шаг по температуре был порядка 0,1 К.

Измерение и стабилизацию температуры производили с помощью термоконтролера фирмы Lake Shore, который позволял поддерживать температуру с погрешностью не более 0,05 К. Нагревали и охлаждали образцы с заданной термоконтролером скоростью. Структуру тетрафторэтана исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН -3М в  $K_\alpha$ -излучении медного анода ( $\lambda = 1,54178$ ). Погрешность определения параметров решетки не превышала  $\pm 0,02\%$ , а интенсивностей рентгеновских отражений порядка одного процента.

### Результаты и их обсуждение

В результате проведенных рентгеноструктурных исследований были получены качественные образцы и, соответственно, дифрактограммы как низко-, так и высокотемпературной фаз тетрафторэтана.

На рис. 1 и 2 видно, что дифрактограммы высокотемпературной и низкотемпературной фаз существенно различаются между собой. В результате проведенного нами анализа дифрактограмм высокотемпературной фазы были подтверждены выводы работ [2,4] о том, что  $\beta$ - $C_2F_6$  имеет объемно центрированную кубическую решетку симметрии  $Im\bar{3}m$ . Элементарная ячейка содержит 2 молекулы. Полученный параметр решетки  $a = 6,092 \text{ \AA}$  гексафторэтана при 105 К оказался близким к значениям, следующим из нейтронографических исследований [2,4]. В работе [2] приведен параметр решетки  $a = 6,1412 \text{ \AA}$  при 110 К. Обработка полученной в [4] нейтронограммы дала значение параметра  $a = 6,093 \text{ \AA}$  при  $T = 105 \text{ К}$ , которое практически совпадает с величиной  $a$  нашей работы. Величины плотности гексафторэтана, рассчитанные по этим па-

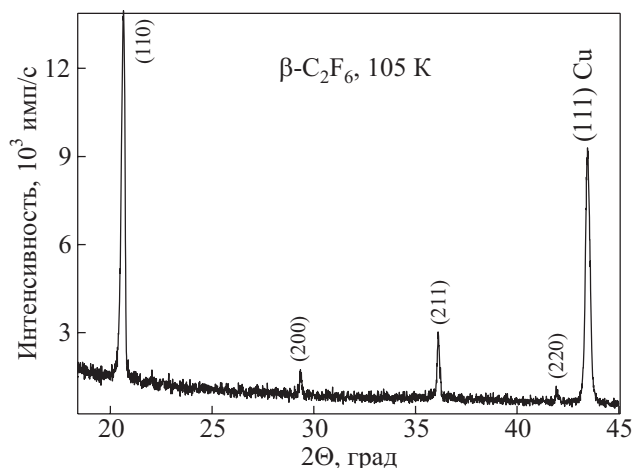


Рис. 1. Типичная рентгеновская дифрактограмма высокотемпературной фазы гексафторэтана  $C_2F_6$ .

раметрам, оказались равными в настоящей работе при 104,5 К  $\rho = 2,018 \text{ г/см}^3$ , в [2] при 110 К  $\rho = 1,979_2 \text{ г/см}^3$  и по данным работы [4] при 105 К  $\rho = 2,027 \text{ г/см}^3$ . С учетом изменения плотности за счет теплового расширения эти величины разумно согласуются с плотностью  $\rho = 1,85 \text{ г/см}^3$   $C_2F_6$  вблизи тройной точки при  $T = 172,6 \text{ К}$  [7,8].

На основании анализа значительного количества дифрактограмм низкотемпературной фазы в широком интервале температур с использованием программы автоматического индирования «DICVOL» было определено, что  $\alpha$ -фаза  $C_2F_6$  имеет моноклинную решетку со следующими параметрами при 6 К:  $a = 8,972_5 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,954_6 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,393_6 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,07$  град. Элементарная ячейка  $\alpha$ - $C_2F_6$  содержит четыре молекулы и имеет молярный объем  $V = 62,47 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Рентгеновская плотность оказалась равной  $\rho = 2,207_2 \text{ г/см}^3$ . Отметим, что полученная нами моноклинная ячейка низкотемпературной фазы  $C_2F_6$  по параметрам решетки и количеству молекул не соответствует ранее предложенной в работе [3] моноклинной решетке. Естественно, что рассчитанная по параметрам порошковая рентгено-

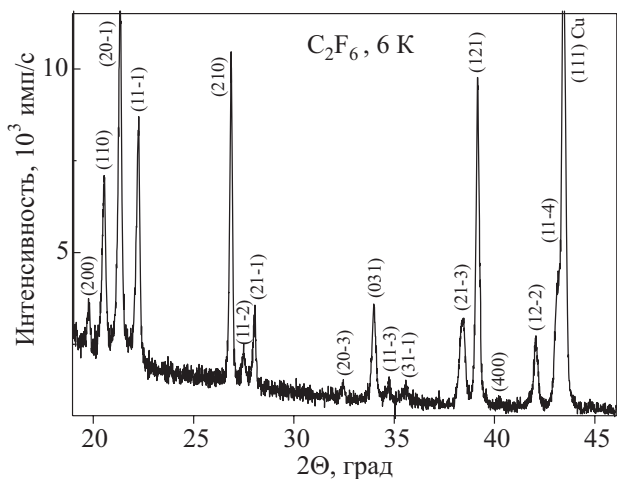


Рис. 2. Типичная рентгеновская дифрактограмма низкотемпературной фазы гексафторэтана  $C_2F_6$ .

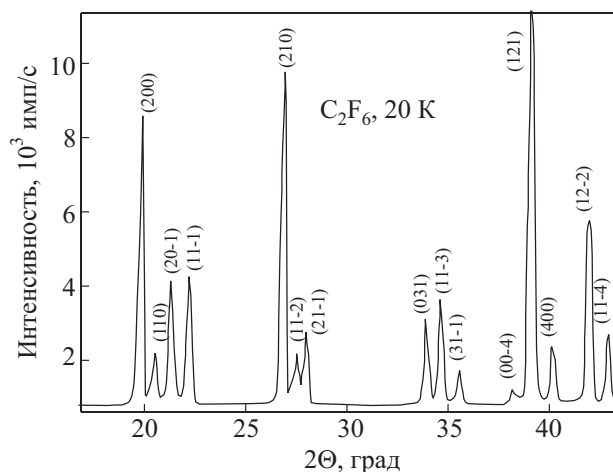


Рис. 3. Часть нейтронограммы работы [2] низкотемпературной фазы  $C_2F_6$ , приведенная к рентгеновской длине волны  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ , использованной в настоящей работе.

грамма [3] не соответствует полученным экспериментальным рентгеновской и нейтронной дифрактограммам, приведенным на рис. 2 и 3. Как уже было сказано выше, авторами [2] отмечалось, что полученные ими нейтронограммы не возможно индировать в рамках предложенной в [3] моноклинной ячейки.

Результаты индирования одной из рентгеновских дифрактограмм  $\alpha$ -фазы гексафторэтана с использованием полученных в настоящей работе параметров решетки представлены в табл. 1. На рис. 3 и в табл. 1 для сравнения с нашими исследованиями приведены углы отражения и нейтронограмма, полученные в [2] на поликристаллических образцах при температуре 20 К. Представленная на рис. 3 нейтронограмма и данные табл. 1 приведены в соответствии с рентгеновскими данными перерасчетов углов отражения нейтронограммы [2], полученной при длине волны нейтронов  $\lambda = 1,9885 \text{ \AA}$ , к соответствующим углам дифракции при использованной в настоящей работе длине волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ .

Из сравнения рис. 2 и 3 видно удовлетворительное качественное соответствие рентгено- и нейтронограмм. При этом надо отметить заметное различие интенсивностей отдельных линий. Это можно объяснить разной природой рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, кроме того, возможно влияние различия микроструктурного состояния образцов в сравниваемых работах. В то же время наблюдается относительно хорошее согласие расчетных и экспериментальных углов дифракции как для рентгеновских, так и нейтронографических исследований, что свидетельствует о надежности выбора элементарной ячейки  $\alpha$ -фазы  $C_2F_6$ . Однако, как следует из данных табл. 1, для ряда нейтронографических линий соответствие экспериментальных и расчетных значений несколько хуже, чем для рентгеновских дифрактограмм. Скорее всего, это обусловлено недостаточно высокой точностью нашей обработки нейтронограммы, опубликованной в статье [2].

Таблица 1. Низкотемпературная фаза гексафторэтана: расчетные ( $2\Theta_{\text{calc}}$ ) и экспериментальные ( $2\Theta_{\text{exp}}$ ) углы отражения от плоскостей ( $hkl$ ), интенсивности дифракционных линий ( $I$ ), различие ( $\Delta = \Theta_{\text{calc}} - \Theta_{\text{exp}}$ ) расчетных и экспериментальных дифракционных углов, углы отражения ( $2\Theta_{\text{Press}}$ ) по данным работы [2]

Индексы плоскостей $hkl$	Расчет $2\Theta_{\text{calc}}$ , град	Эксперимент $2\Theta_{\text{exp}}$ , град	Интенсивность $I$ , имп/с	Press et al. $2\Theta_{\text{Press}}$ , град	$\Delta =  \Theta_{\text{calc}} - \Theta_{\text{exp}} $
0 0 2	18,968	—	—	—	—
2 0 0	19,866	19,787	874	19,862	0,079; 0,004*
0 1 1	20,280	—	—	—	—
1 1 0	20,494	20,467	1872	20,549	0,025; 0,082*
2 0 -1	21,262	21,260	4211	21,325	0,002; 0,063*
1 0 2	22,212	22,160	2686	22,252	0,052; 0,040*
1 1 -1	22,235	—	—	—	—
2 1 0	26,865	26,830	5751	26,906	0,036; 0,04*
1 1 -2	27,449	27,459	372	27,539	0,010; 0,090*
2 1 -1	27,931	27,990	1060	28,050	0,059; 0,019*
0 0 3	28,618	—	—	—	—
2 0 -3	33,553	—	—	—	—
0 1 3	33,963	33,970	630	33,983	0,008; 0,020*
3 0 -2	34,223	—	—	—	—
1 1 -3	34,707	34,701	316	34,695	0,006; 0,012*
3 1 0	35,148	—	—	—	—
2 1 -3	38,283	—	—	—	—
0 0 -4	38,483	38,441	2265	38,388	0,043; 0,095*
1 2 -1	38,704	—	—	—	—
1 0 -4	38,926	—	—	—	—
1 2 1	39,162	39,169	4474	39,172	0,007; 0,010*
3 0 -3	39,958	—	—	—	—
4 0 0	40,366	40,318	185	40,273	0,038; 0,093*
4 0 -1	40,667	—	—	—	—
2 0 -4	41,981	—	—	—	—
1 2 -2	42,082	42,080	962	42,019	0,002; 0,063*
4 0 1	42,413	—	—	—	—
1 2 2	42,935	—	—	42,963	0,028*
1 1 -4	43,152	43,150	3241	—	0,002
2 2 1	43,263	—	—	—	—
4 1 -1	44,738	—	—	44,678	0,060*
2 0 4	45,224	—	—	45,184	0,040*
2 2 -2	45,367	—	—	—	—
2 1 -4	45,977	—	—	46,024	0,047*
4 0 2	46,565	—	—	—	—
0 2 -3	46,831	—	—	46,832	0,001*
3 0 -4	47,233	—	—	—	—
1 2 -3	47,405	—	—	47,356	0,050*
2 1 4	49,099	—	—	—	—
3 2 1	49,360	—	—	49,269	0,090*
1 0 5	50,616	—	—	50,566	0,050*
3 0 4	51,786	—	—	51,868	0,082*
3 2 2	52,912	—	—	52,865	0,047*
5 0 -2	53,214	—	—	53,296	0,082*
0 2 4	53,905	—	—	—	—
5 1 -1	54,650	—	—	54,638	0,012*
3 2 -3	55,103	—	—	—	—
3 1 4	55,228	—	—	55,137	0,091*
4 2 0	55,371	—	—	55,441	0,070*

Индексы плоскостей $hkl$	Расчет $2\Theta_{\text{calc}}$ , град	Эксперимент $2\Theta_{\text{exp}}$ , град	Интенсивность $I$ , имп/с	Press et al. $2\Theta_{\text{Press}}$ , град	$\Delta =  \Theta_{\text{calc}} - \Theta_{\text{exp}} $
5 1 1	56,396	—	—	—	—
0 3 1	56,587	—	—	56,561	0,026*
5 0 2	56,730	—	—	—	—
4 2 1	57,001	—	—	56,974	0,027*
5 0 -3	57,077	—	—	—	—
1 3 -1	57,432	—	—	57,371	0,061*
4 1 -4	57,555	—	—	—	—
2 1 5	58,159	—	—	—	—
3 1 -5	58,938	—	—	58,843	0,095*
1 0 -6	59,238	—	—	—	—
4 2 2	60,405	—	—	—	—
1 3 2	60,657	—	—	60,596	0,061*
3 0 5	60,724	—	—	—	—
4 2 -3	61,561	—	—	—	—
4 0 -5	61,785	—	—	61,822	0,037*
2 1 -6	64,311	—	—	64,280	0,026*
6 1 -1	65,328	—	—	65,302	0,026*
4 2 3	65,422	—	—	—	—
3 3 -2	66,977	—	—	67,007	0,020*
6 0 -3	67,209	—	—	—	—
3 1 -6	68,027	—	—	68,108	0,080*
6 1 -3	70,186	—	—	—	—
1 0 -7	70,274	—	—	70,280	—
4 3 -1	71,176	—	—	—	—
1 3 4	71,209	—	—	71,274	0,065*
1 2 -6	71,469	—	—	—	—
7 0 0	74,281	—	—	—	—
6 2 0	74,295	—	—	74,337	0,042*
2 3 4	74,488	—	—	—	—
6 1 -4	74,988	—	—	—	—
1 1 7	75,289	—	—	75,196	0,093*
3 0 -7	75,306	—	—	—	—
1 3 -5	77,140	—	—	—	—
7 1 0	77,143	—	—	77,223	0,080*
5 0 -6	77,603	—	—	—	—
1 4 0	77,849	—	—	—	—
3 1 -7	78,155	—	—	78,125	0,030*
7 1 -2	78,265	—	—	—	—
2 3 -5	79,018	—	—	—	—
6 0 4	79,229	—	—	79,141	0,088*
6 2 2	79,265	—	—	—	—
4 3 3	79,985	—	—	—	—
0 4 -2	80,149	—	—	80,114	0,015*
2 4 0	80,452	—	—	—	—
4 1 6	80,528	—	—	80,541	0,013*
5 3 -2	80,611	—	—	—	—
1 0 -8	82,152	—	—	—	—
7 1 2	82,352	—	—	82,345	0,007*
0 0 8	82,458	—	—	—	—

Примечание: (\*) — отмечены величины  $\Delta = \Theta_{\text{calc}} - \Theta_{\text{Press}}$ .

Высокотемпературная кубическая  $\beta$ -фаза при быстром охлаждении образцов или их получении методом неравновесной конденсации (quench condensed) могла наблюдаться при самых низких температурах. В отдельных экспериментах нами наблюдался перегрев низкотемпературной фазы на несколько градусов. Значительным эффектом переохлаждения можно объяснить наблюдавшуюся в работе [2] сдвигку температуры фазового перехода до 70 К и наличие двухфазной области в интервале 40–70 К.

Нейтронографические исследования [2] позволили получить довольно большое количество относительно интенсивных отражений в гораздо более широком по сравнению с рентгеновскими исследованиями интервале углов дифракции вплоть до  $2\Theta = 120^\circ$ . Это дало нам возможность: во-первых, получить, как уже отмечалось, дополнительные свидетельства правильности нашего выбора типа и параметров ячейки при анализе (индицировании) большого массива отражений, во-вторых, на базе проведенного индицирования попытаться установить правила погасаний и предложить возможную пространственную группу симметрии для  $\alpha$ - $C_2F_6$ . В результате такого анализа мы пришли к выводу, что наиболее вероятной для структуры низкотемпературной фазы тетрафторэтана является группа симметрии  $P2_1/m (C_{2h}^2)$ . Отметим, что такая же группа симметрии для низкотемпературной фазы была ранее предложена авторами работы [3] в результате проведенного ими анализа результатов рентгеновских исследований монокристалла  $C_2F_6$  в камере Вайсенберга.

Полученные нами данные о параметрах решетки для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз вблизи  $T_c$  свидетельствуют о том, что ориентационный фазовый переход в  $C_2F_6$  сопровождается значительным скачком объема, достигающим 4,01%. Этим, по-видимому, объясняются наблюдавшиеся нами значительные переохлаждения высокотемпературной и, что крайне необычно, перегревы низкотемпературной фаз.

В табл. 2 приведены структурные и физические характеристики молекул и кристаллических фаз этана и галогенозамещенных этана. Видно, что с увеличением массы и момента инерции молекул сильно изменяются термодинамические характеристики (температура, энтальпия, энтропия, скачок объема и др.) в точках плавления и ориентационных фазовых переходов. Все вещества этой группы кристаллизуются в кубическую ОЦК фазу, в которой элементарная ячейка содержит 2 молекулы, ориентированных вдоль пространственных диагоналей. В твердом состоянии в большинстве этих веществ наблюдаются 2 фазовых перехода. Кроме высокотемпературной ОЦК и низкотемпературной моноклинной фаз, обнаружена орторомбическая фаза в метастабильном ( $C_2H_6$ ) [11,28] или в равновесном ( $C_2Cl_6$ ,  $C_2Br_6$ ) [17,18] состояниях. Орторомбическая  $\epsilon$ -фаза в этане проявляется в очень узком температурном интервале 0,1 К и только при проходе ( $\alpha$ - $\beta$ )-фазового перехода в режиме нагрева [11]. При последующем охлаждении  $\epsilon$ -фаза не обнаруживается.

Таблица 2. Некоторые структурные и физические характеристики веществ группы этана

Свойства	Этан $C_2H_6$	Гексафторэтан $C_2F_6$	Гексахлорэтан $C_2Cl_6$	Гексабромэтан $C_2Br_6$
Параметры молекулы	В газе [12,22 ] C–C = 1,532 Å C–H = 1,095 Å C–C–H = 109,5° H–C–H = 102°  В кристалле [12,13 ] C–C = 1,532 Å C–H = 1,095 Å C–C–H = 111,5° H–C–H = 107,4 °	В газе [19,20] C–C = 1,545 Å C–F = 1,326 Å C–C–F = 109,75° F–C–F = 109,1°  В кристалле [2] C–C = 1,62 Å C–F = 1,45 Å C–C–F = 98,2°	В газе [27,31] C–C = 1,564 Å C–Cl = 1,769 Å C–C–Cl = 110°  В кристалле [18] C–C = 1,578 Å C–Cl = 1,780 Å C–C–Cl = 109,1°	В газе [31] C–C = 1,532 Å C–Br = 1,949 Å C–C–Br = 119,9 ° Br–C–Br = 79,2 °  В кристалле [30] C–C = 1,526 Å C–Br = 1,944 Å C–C–Br = 109,6 Br–C–Br = 60,7°
Молекулярный вес, а. е. м.	30,0694	138,01	236,74	503,445
Температура плавления, $T_m$ , К	90,348 [9 ] 90,37 [10]	173,09 [1]	458 [1]	484 [16]
Теплота плавления, кал/моль	139,01 ± 0,5 [13,14]	642,5 [29]	?	?
Энтропия плавления, $\Delta S_m/R$	0,78 [34]	1,86 [34]	2,77 [34]	–

Свойства	Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Гексафторэтан C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	Гексахлорэтан C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Гексабромэтан C <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>
Температуры фазовых переходов, К	89,72 β-α (ОЦК моноклин.) [10] 89,83 ε-β (ромбич. ОЦК) [11,14,15] 89,73 α-ε (моноклин.-ромбич.) [14,15]	103,97 β-α (ОЦК моноклин.) [1,3]	344,1 β-α (ОЦК моноклин.) [18,23] 316,6 α-ε (моноклин.-ромбич.) [6,18]	450 β-ε (ОЦК ромбич.) [16] 413-420 ε-α (ромбич.-моноклин.?) [17]
Теплоты переходов, кал/моль	α-β: 538 [14] α-ε: 21,5 ± 2,4 [14]	899,3 [29]	?	1300 [16]
Энтропия перехода, ΔS <sub>t</sub> /R	3,065 [34]	4,32 [33,34]	2,87 [33,34]	1,45 [33,34]
Вращательный барьер, ккал/моль	3,03 [25]	4,35 [16] 3,8 [24]	10,8 [16]	-
Скачок объема на переходе, ΔV/V=%	7,1 α-β (моноклин.-ОЦК) [11] 0,5 α-ε (моноклин.-ромбич.) [11]	4,01 α-β (моноклин.-ОЦК) [настоящая работа]	?	?
Тип решетки, группа симметрии фаз	β-фаза [12,13] кубическая ОЦК, <i>Im3m</i> α-фаза [12,13] моноклинная <i>P2<sub>1</sub>/m (C<sub>2h</sub><sup>2</sup>)</i> ε-фаза [11,28] ромбическая (метастабильная)	β-фаза кубическая ОЦК, <i>Im3m</i> [2] α-фаза моноклинная <i>P2<sub>1</sub>/m (C<sub>2h</sub><sup>2</sup>)</i> [настоящая работа]	β-фаза [18] кубическая ОЦК, <i>Im3m</i> α-фаза [18] моноклинная ? ε-фаза [18] ромбич., <i>Pnma (D<sub>2h</sub><sup>16</sup>)</i>	β-фаза [16] кубическая ОЦК, <i>Im3m</i> ε-фаза [17] ромбич. [30] <i>Pnma (D<sub>2h</sub><sup>16</sup>)</i> от <i>Pn2<sub>1</sub>a (C<sub>2v</sub><sup>9</sup>)</i>
Параметры решетки фаз, Å	ОЦК <i>a</i> = 5,304 [12,13] <i>a</i> = 5,3244 [11] ромбич. (89,8 К) <i>a</i> = 4,289 <i>b</i> = 5,660 <i>c</i> = 5,865 [11]; моноклинная <i>a</i> = 4,261 Å, <i>b</i> = 5,620 Å, <i>c</i> = 5,844 Å, β = 90,55° (84 К) [11];	ОЦК <i>a</i> = 6,141, 110 К [2] <i>a</i> = 6,093, 105 К [4] <i>a</i> = 6,092 Å (настоящая работа, 105 К) моноклинная <i>a</i> = 9,3 <i>b</i> = 5,1 <i>c</i> = 4,6 β = 153,7° [3] <i>a</i> = 8,972 <i>b</i> = 4,955 <i>c</i> = 9,394 β = 95,07° [настоящая работа, 6 К]	ОЦК <i>a</i> = 7,50 [18] Моноклинная или триклинная [32] ромбич. (294 К) <i>a</i> = 11,568 <i>b</i> = 10,198 <i>c</i> = 6,409 [18]	ОЦК, 458 К <i>a</i> = 7,80 [16] ромбич., 295 К <i>a</i> = 11,95 <i>b</i> = 10,72 <i>c</i> = 6,72 [16,17] <i>a</i> = 12,043 <i>b</i> = 10,674 <i>c</i> = 6,705 [30]
Плотность, ρ, г/см <sup>3</sup>	0,669 (89,75 К) [11] 0,719 (85 К) 0,713 (77 К) [4]	2,06, 83 К [3] 2,027, 105 К [4] 1,975, 110 К [2] 1,85, 172,6 К [7,8] 2,018, 104,5 К [настоящая работа]	1,863 [18] 2,165 (140 К) [18]	3,52 (458 К) [16] 3,823; 3,88 [30]

В гексабромэтано орторомбическая фаза является стабильной в широком интервале температур. Более того, низкотемпературная моноклинная фаза структурными методами не обнаружена, но есть свидетельства оптических наблюдений [17] о существовании второго фазового перехода в области 140–147 К. Скорее всего это переход в моноклинную фазу, который проявляется непостоянно в связи с вероятным переохлаждением ромбической фазы.

Вызывает удивление последовательность изменения симметрии кристаллов гексахлорэтана с понижением температуры: ОЦК–моноклинная–ромбическая (табл. 2). Естественным в приведенной последовательности был бы обмен местами двух последних фаз. По крайней мере, нам не известны случаи, когда в простых молекулярных веществах с понижением температуры на низкотемпературном ориентационном переходе происходит повышение симметрии кристаллов.

Представляется также странным отсутствие ромбической фазы и второго фазового перехода в гексафторэтано. Возможно, это связано с тем, что устойчивость и область существования промежуточной фазы заметно меньше, чем в этано.

В рассматриваемом ряду этанов выделяется твердый этан удивительно низкой температурой плавления и предельно узкой 0,5 К областью существования высокотемпературной ОЦК фазы. Как видно из данных табл. 2, ориентационный фазовый переход в этано сопровождается значительными величинами скачка объема и теплоты перехода. В результате при переходе происходит разрушение не только ориентационного порядка, но и сильное ослабление центрального ван-дер-ваальсового межмолекулярного взаимодействия, что вскоре приводит к плавлению кристалла. Об этом свидетельствует почти в 4 раза меньшая величина энергии и энтальпии плавления относительно соответствующих значений для ориентационного фазового перехода (табл. 2).

Некоторые физические величины, особенно для хлор- и бромэтанов, нам не удалось найти в литературе (в табл. 2 отмечены знаком вопроса), однако это не повлияло на основные выводы, следующие из анализа приведенных характеристик рассматриваемой группы молекулярных веществ.

### Выводы

1. В результате проведенных рентгеновских дифрактометрических исследований поликристаллов установлена моноклинная ячейка низкотемпературной фазы  $C_2F_6$ , имеющая при 6 К параметры:  $a = 8,972_5 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,954_6 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,393_6 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,07$  град., и содержащая 4 молекулы.

2. Показано, что в рамках установленной моноклинной решетки довольно хорошо индицируется полученная ранее при  $T = 20 \text{ К}$  нейтронограмма в работе [2]. На базе совместного анализа рентгеновских и ней-

тронографических массивов отражений для низкотемпературной фазы  $C_2F_6$  предложена в соответствии с наблюдаемыми погасаниями пространственная группа симметрии  $P2_1/m (C_{2h}^2)$ . Последнее согласуется с монокристаллическими данными работы [3].

3. Полученные структурные результаты для  $C_2F_6$  и проведенный совместный анализ этанового ряда ( $C_2H_6$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_2Cl_6$ ,  $C_2Br_6$ ) кристаллов позволяют предположить изоструктурность их высокотемпературной ОЦК и низкотемпературной моноклинной фаз.

4. Установлено, что ориентационный фазовый структурный переход моноклинной решетки в кубическую объемно центрированную сопровождается большим скачком объема  $\Delta V/V = 4,01\%$ . Последнее приводит при быстром изменении температуры кристаллов к значительным эффектам переохлаждения и перегрева фаз.

Авторы выражают благодарность В.А. Константинову за дискуссию и полезные советы.

1. E.L. Pace and J.G. Aston, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 566 (1948).
2. B.M. Powell, W. Press, G. Dolling, and V.F. Sears, *Mol. Phys.* **53**, 941 (1984).
3. A. Lewis and E.L. Pace, *J. Chem. Phys.* **58**, 3661 (1973).
4. S.X. Zeng, R.O. Simmons, D.N. Timms, and A.C. Evans, *J. Chem. Phys.* **110**, 1650 (1999).
5. P. Gerlach and W. Prandl, *Acta Crystallogr.* **A44**, 128 (1988).
6. P. Gerlach, B. Dorner, W. Prandl, and J. Lefebvre, *Acta Crystallogr.* **A44**, 251 (1988).
7. O. Ruff and O. Bretschneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **210**, 173 (1933).
8. G.T. Andrews, H. Kiefte, M.J. Clouter, and J. Zuk, *J. Chem. Phys.* **99**, 5430 (1993).
9. G.C. Stray and R. Tsumura, *J. Chem. Phys.* **64**, 859 (1976).
10. P.L. Gevens and W.D. McCormick, *J. Chem. Phys.* **67**, 1150 (1977).
11. Н.А. Клименко, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **34**, 1319 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 1038 (2008)].
12. G. J. H van Nes and A. Vos, *Acta Crystallogr.* **B34**, 1947 (1978).
13. J.P. Amoureux, M. Foulon, M. Muller, and M. Bec, *Acta Crystallogr.* **B42**, 78 (1986).
14. F. Pevese, *J. Chem. Thermodynamics* **10**, 369 (1978).
15. M.H.M. Schutte, K.O. Prins, and N.J. Trappeniers, *Physica* **B153**, 7 (1988).
16. T. Koide, M. Tsujino, K. Sawada, and T. Oda, *Bul. Chem. Soc.* **47**, 2998 (1974).
17. G.J. Snaauw and E.H. Wienbenga, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, **61**, 253 (1942).
18. D. Hohlwein, W. Nagle, and W. Prandl, *Acta Crystallogr.* **B35**, 2975 (1979).
19. R.W. Zoellner, C.D. Latham, J.P. Goss, W.G. Golden, R. Jones, and P.R. Briddon, *J. Fluor. Chem.* **121**, 193 (2003).
20. K.L. Galaher, A. Yokozeki, and S.H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **78**, 2389 (1974).
21. *Термические константы веществ*, В.П. Глушко (ред.), Изд.-во ВИНТИ, Москва (1970), ч. 1.
22. K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **49**, 4456 (1968).



23. P. Gerlach and W. Prandl, *Acta Crystallogr.* **A44**, 128 (1988).
24. U. Rothlisberger, K. Laasonen, M.L. Klein, and M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **104**, 3692 (1996).
25. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* **29**, 142 (1958).
26. J.H. Smith and E.L. Pace, *J. Phys. Chem.* **73**, 2368 (1969).
27. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, L.V. Gurvich, I.V. Veyts, and C.B. Alcock (eds.), Hemisphere Pub. Corp, New York (1991).
28. A.W.M. Braam and A. Vos, *Acta Crystallogr.* **B36**, 2688 (1980).
29. *Таблицы Физических Величин*, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
30. G. Mandel and J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1313 (1972).
31. L.J. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publ. N18*, Chem. Soc., London (1965).
32. K. Yardley, *Proc. R. Soc. London* **A118**, 449 (1928).
33. В.А. Константинов, В.П. Ревакин, В.В. Саган, *ФНТ* **33**, 1378 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1378 (2007)].
34. Н. Парсонидж, Л. Стейвли, *Беспорядок в кристаллах*, Мир, Москва (1982).

Structure of low-temperature phase of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>

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

The x-ray investigations of polycrystalline C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> are carried out in the temperature range 6–140 K. It is found that the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> has a monoclinic structure with the lattice parameters  $a = 8,9725 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,9546 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,3936 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,07 \text{ deg}$  at 6 K. The unit cell consists of 4 molecules. The complex analysis of the x-ray and the previously obtained neutron data is performed and a symmetry space group  $P2_1/m (C_{2h}^2)$  is proposed for the C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> low temperature phase. It is shown that the orientational structure phase transition from the monoclinic lattice to bcc one is accompanied by a significant volume jump  $\Delta V/V = 4.01\%$  at 103.97 K. This explains the effects of overcooling and overheating of the phases in solid C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. The detailed comparative analysis of crystal structure and physical properties of solid phases of ethane and its halogen replaced C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> is carried out.

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

Keywords: low temperature phase, monoclinic structure, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, x-ray investigations.