

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P14-86-429

А.В.Белушкин, Т.Васютыньски<sup>1</sup>, Я.Вонсицки,  
И.Натканец, Ю.В.Тележенко<sup>2</sup>, В.Г.Хоменко<sup>2</sup>

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СТРУКТУРА  
И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ 4,4'-ДИФТОРДИФЕНИЛА

Направлено в журнал "Acta Physica Polonica"

<sup>1</sup> Институт ядерной физики, Краков, ПНР

<sup>2</sup> Физико-технический институт низких температур АН УССР, Харьков

1986

## Введение

Экспериментальное обнаружение несоразмерного фазового перехода в кристалле дифенила ( $C_{12}H_{10}$ ) <sup>/1/</sup> стимулировало интерес к исследованиям этого соединения. Один из наиболее интересных результатов - первое прямое наблюдение новых типов элементарных возбуждений - "фазонов" и "амплитудонов" в несоразмерной фазе был получен в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов <sup>/2/</sup>. Объяснению механизма фазового перехода посвящено несколько работ <sup>/3-5/</sup>, в которых дана удовлетворительная интерпретация экспериментальных результатов. Нам кажется наиболее наглядной модель, предложенная в <sup>/3/</sup>, где фазовый переход объясняется на основе расчетов динамики решетки кристалла дифенила методом атом-атомных потенциалов с учетом внутримолекулярных степеней свободы. Причиной несоразмерного фазового перехода является сильное взаимодействие наиболее низкочастотной внутримолекулярной "торсионной" моды с поперечной акустической модой.

В связи с вышесказанным нам представляется интересным исследовать ближайшие аналоги дифенила с целью обнаружения в них фазовых переходов и проверки модели, предложенной в <sup>/3/</sup>. Одним из таких аналогов является кристалл 4,4'-дифтордифенила ( $C_{12}H_8F_2$  - ДФД). Молекула ДФД отличается от молекулы дифенила лишь тем, что два атома водорода, лежащие на длинной оси молекулы, замещены на атомы фтора. Согласно данным дифракции электронов в газе, молекулы обоих веществ неплоские. Угол между плоскостями фенильных колец составляет  $45^\circ$  для  $C_{12}H_{10}$  <sup>/6/</sup> и  $44^\circ$  для ДФД <sup>/7/</sup>. В кристалле при комнатной температуре конформация обеих молекул является плоской, и параметры элементарной ячейки довольно близки <sup>/8,9/</sup>. Таким образом, при комнатной температуре в кристаллах обоих веществ имеется конкуренция внутримолекулярных сил, приводящих к неплоской конформации, и межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих плоскую конформацию при комнатной температуре. Естественно, на наш взгляд, предположить, что замена двух атомов водорода на атомы фтора не изменит существенно "торсионной" силовой постоянной внутримолекулярного взаимодействия.

Задача данной работы заключается в определении низкотемпературной структуры кристалла ДФД и расчете на ее основе динамики решетки. В первой части приводятся результаты дифракции рентгеновских лучей на монокристалле ДФД при 120 К. Во второй части описана модель расчета динамики решетки кристалла. В части 3 приведены результаты экспериментов по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов на порошке ДФД и сравнение их с данными расчета.

### I. Структура ДФД при 120 К

Монокристаллы ДФД были выращены путем осаждения из газовой фазы предварительно очищенного вакуумной возгонкой поликристаллического порошка. В рентгеновском эксперименте использовался кристалл в форме пластинки  $0,6 \times 0,4 \times 0,2$  мм<sup>3</sup>. Эксперимент проведен на дифрактометре "Синтекс" P2<sub>1</sub>. Ячейка ДФД определена по 15 рефлексам с последующим уточнением МНК для двух температур 120 К ± 1 К и 295 К. Для определения структуры при 120 К (охлаждение образца потоком азота) собраны 958 независимых отражений ( $\sin \theta / \lambda \leq 0,65$  Å<sup>-1</sup>), излучение Mo K<sub>α</sub>, графитовый монохроматор, сканирование  $\theta / 2\theta$ . Уточнение координатных и тепловых параметров проводилось блок-диагональным МНК, при графическом изображении молекул в элементарной ячейке использовалась программа ORTEP /10/. Параметры элементарной ячейки ДФД для двух температур приведены в табл. I. Для сравнения приведены также параметры элементарной ячейки дифенила.

Таблица I. Параметры элементарной ячейки ДФД и дифенила.

	ДФД		Дифенил	
	295 К	120 К	293 К /8/	110 К /11/
a [Å]	7,784(3)	7,589(1)	8,12	7,82
b [Å]	5,848(2)	5,751(1)	5,63	5,58
c [Å]	10,001(3)	9,958(2)	9,51	9,44
β	92,82 (3)	91,78 (2)	95,1	94,62
V [Å <sup>3</sup> ]	454,70	434,40	433,0	410,60

Пространственная группа P2<sub>1</sub>/a, Z = 2, D<sub>расч</sub> = 1,45 г/см<sup>3</sup>. В качестве стартовой модели при уточнении структуры ДФД взяты атомные координаты молекулы дифенила из /11/. Окончательное значение фактора расходимости R = 0,061 получено в приближении анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов ДФД для массива 654 отраже-

Таблица 2. Координаты (x 10<sup>5</sup>) и анизотропные тепловые факторы атомов ДФД (для атомов водорода приведены координаты (x 10<sup>4</sup>) и изотропные тепловые факторы)

	x	y	z	B		
CI	03277	00079	07224	-		
C2	- 00645	I8082	I595I	-		
C3	05438	I8072	29366	-		
C4	I5529	- 00363	33778	-		
C5	I9796	- I8737	25702	-		
C6	I3594	- I8265	I2318	-		
F	2I635	- 00638	46877	-		
H2	- 0766	3268	I303	2,52		
H3	0286	3111	356I	I,39		
H5	02687	- 3I35	29I9	I,3I		
H6	I702	- 3058	0689	2,II		
	B <sub>II</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>I2</sub>	B <sub>I3</sub>	B <sub>23</sub>
CI	0,90	I,39	I,30	- 0,25	0,25	0,09
C2	I,44	I,33	I,82	0,40	- 0,24	0,06
C3	I,77	I,94	I,52	- 0,02	- 0,02	- 0,39
C4	I,54	I,80	I,I7	- 0,2I	- 0,2I	0,I5
C5	I,77	2,I8	I,39	0,3I	- 0,I7	0,I4
C6	I,55	I,76	I,34	0,38	0,I7	0,00
F	2,54	2,89	I,06	0,II	- 0,56	- 0,I2

ний с F ≫ 2,0. В табл.2 приведены координаты атомов ДФД и компоненты тензора индивидуальных тепловых факторов. Геометрические параметры молекулы ДФД даны на рис.1. Погрешности в определении длин связей между неводородными атомами составляют менее 0,005 Å, для связей C-H менее 0,03 Å. Валентные углы определены с точностью 0,3° в случае неводородных атомов и с точностью 1,8° для углов H-C-C.

Молекула ДФД в кристалле при 120 К плоская. Отклонение атомов H<sub>2</sub> и H<sub>6</sub> от плоскости, проведенной через атомы углерода фенильного кольца, составляет 0,04 Å. Для остальных атомов водорода отклонение менее 0,01 Å, а для атомов кольца менее 0,003 Å. Уравнение плоскости молекулы

$$0,8363x + 0,4812y - 0,2629z = 0,0019.$$

Положение молекул в элементарной ячейке показано на рис.2.

Сравнение координат ДФД с координатами дифенила при 110 К /1/, а также сопоставление уравнений плоскостей этих молекул показывает, что при сохранении подобного дифенилу структурного мотива наклон молекул ДФД в ячейке несколько иной. Это, по-видимому, связано с

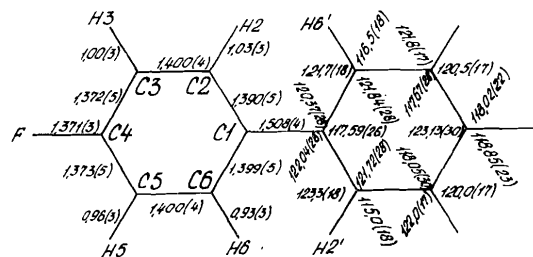


Рис.1. Длины связей и валентные углы молекулы ДФД.

требованиями плотной упаковки атомов фтора, кратчайшее расстояние между которыми в кристалле равно 2,983 Å. Остальные межмолекулярные контакты в структуре также не являются напряженными. Кратчайшие межмолекулярные контакты показаны на рис.2.

## 2. Динамика решетки ДФД

Потенциальную энергию кристалла в соответствии с /20/ можно записать в виде:

$$V = \frac{1}{2} \sum_m \left[ k_1 \psi_m^2 + k_2 \chi_m^2 + k_3 (\tau_m - \tau_0)^2 + k_4 \sin^2 \varphi_m + \sum_n V_{mn} \right]. \quad (I)$$

Здесь первый член описывает относительные колебания фенильных колец в плоскости молекулы, второй - относительные колебания вне плоскости, третий - растяжение С-С связи между кольцами, четвертый - относительное скручивание колец (торсионные колебания). Последний

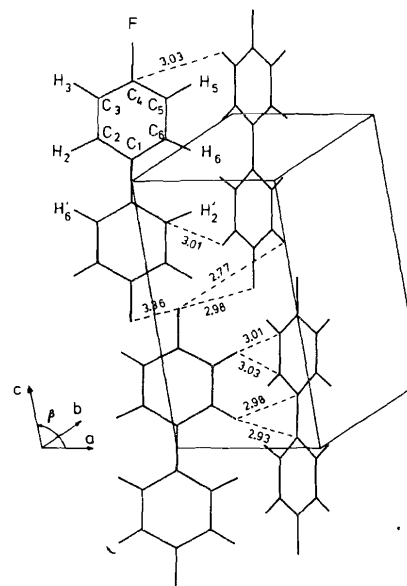


Рис.2. Элементарная ячейка ДФД при 120 К.

член описывает взаимодействие валентно не связанных атомов и берется в виде атом-атомного потенциала:

$$V_{mn} = \sum_{ij} \left[ A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6} \right], \quad (2)$$

где  $r_{ij}$  - расстояние между парой взаимодействующих атомов;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  - эмпирические параметры. Для С-С, С-Н и Н-Н взаимодействий были использованы параметры Вильямса /12/, а для F-F, F-C и F-H - параметры из работы /13/ (табл.3).

Необходимые для проведения расчетов частоты колебаний решетки кристалла ДФД в центре зоны Бриллюэна были взяты из /14/, где оптическими методами исследованы порошки некоторых молекулярных кристаллов. Однако приведенная в /14/ классификация колебательных мод по симметрии представляется не вполне удовлетворительной, поскольку данные /14/ для дифенила отличаются от результатов тщательных оптических исследований на монокристалле /15/. В связи с этим было проведено переопределение симметрии колебаний ДФД. Частоты колебаний дифенила известной симметрии из данных нейтронной спектроскопии /17/

Таблица 3. Параметры A, B, C

Взаимодействие	A, ккал/моль	B, Å <sup>-1</sup>	C, ккал/моль · Å <sup>6</sup>
C - C	83630	3,60	568
C - H	8766	3,67	125
H - H	2564	3,74	27,3
C - F	55619	3,93	271,2
H - F	9908	4,00	59,5
F - F	36990	4,26	129,5

пересчитывались с учетом изменения массы и моментов инерции фенильных колец при переходе от молекулы C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> к ДФД. Полученные результаты в сравнении с нейтронными и оптическими данными показаны в табл.4. Здесь же приведена и принятая нами классификация колебательных мод по симметрии.

Таблица 4. Сравнение частот межфенильных колебаний в кристаллах дифенила и ДФД. Все частоты в см<sup>-1</sup>

Симметрия	Дифенил		ДФД			
	ННРН /I7/	Оптическая спектр. /I5/ /I4/	Расчет	ННРН	Оптическая спектр. /I4/	
A <sub>u</sub> (ν <sub>4</sub> )	?	72 73	?	?	71	
B <sub>3u</sub> (ν <sub>6</sub> )	133	130 118	87	?	84	
B <sub>1u</sub> (ν <sub>10</sub> )	186	191 174	144	156	145	
B <sub>1g</sub> (ν <sub>6</sub> )	240	243,5 251	157	156	180	
A <sub>g</sub> (ν <sub>11</sub> )	325	334 330	293	290	277	
B <sub>3g</sub> (ν <sub>10</sub> )	391	(364) (409)	303	329	340	

Попытка описания динамики решетки ДФД таким же набором силовых постоянных, как для дифенила, не дала хорошего согласия с экспериментом /I6/. В данной работе силовые постоянные подгонялись до получения наилучшего согласия рассчитанных частот в центре зоны Бриллюэна с частотами, полученными из оптической спектроскопии /I4/ с учетом переопределения симметрии межфенильных колебаний (табл.4). В расчетах использовался следующий набор постоянных из выражения (I):

$$k_1 = 11,5 \quad k_2 = 12,5 \quad k_3 = 97,8 \quad k_4 = -55,9 \quad \tau_0 = 1,2937.$$

Силовые постоянные k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> и k<sub>4</sub> выражены в ккал/моль. Отметим, что "торсионная" силовая постоянная k<sub>4</sub> принята такой же, как в дифениле.

Расчеты динамики решетки проводились в приближении жестких фенильных колец. Потенциальная энергия кристалла была минимизована варьированием углов Эйлера, задающих положение молекулы в элементарной ячейке. За исходную для минимизации бралась структура ДФД, определенная при 120 К (табл.5).

Таблица 5. Ориентация молекулы ДФД в кристалле

	Углы Эйлера		
	φ	ψ	χ
Исходная структура	81,04°	104,48°	62,73°
Оптимизированная структура	80,94°	105,32°	60,15°

Результаты расчета кривых дисперсии в [0, ξ, 0] направлении и функции плотности фононных состояний показаны на рис.3. Функция плотности фононных состояний рассчитывалась по формуле:

$$g(\omega) = \sum_j \int d\vec{q}_j \delta[\omega - \omega_j(\vec{q}_j)], \quad (3)$$

где интегрирование по  $\vec{q}_j$  заменялось на сумму по 637 точкам I/4 зоны Бриллюэна, j является индексом дисперсионной кривой. Дисперсионные кривые показаны в расширенной зоне, A обозначает антисимметричные, а S - симметричные колебания по отношению к винтовой оси второго порядка. Интересно отметить, что в отличие от дифенила, на акустической ветви ДФД не наблюдается провала вблизи края зоны Бриллюэна. Это объясняется более слабым взаимодействием "торсионной" и акустической мод в ДФД из-за большей массы молекулы и объема элементарной ячейки. Таким образом расчеты по модели, объясняющей несоразмерный фазовый переход в дифениле, в случае ДФД дают отсутствие такого перехода. Изменение "торсионной" силовой постоянной не приводит к появлению провала на акустической ветви, а дает неустойчивость динамики решетки в центре зоны Бриллюэна.

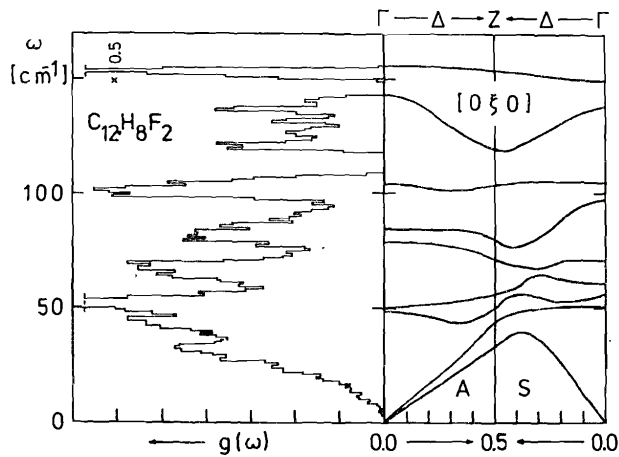


Рис.3. Дисперсионные кривые и функция плотности фоновых состояний ДФД.

### 3. Эксперименты по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов и сравнение с результатами расчета

Спектры ННРН для поликристаллического ДФД измерены для температуры 5 К на спектрометре КДСОГ-1А [18] на реакторе ИБР-30 ЛНФ ОИЯИ. Для монохроматизации рассеянных на образце нейтронов использовался охлаждаемый азотом бериллиевый фильтр и расположенный за ним цинковый анализатор. Алюминиевая кассета размером 160x180 мм<sup>2</sup> и толщиной 1 мм с образцом помещалась в гелиевый криостат. Спектры ННРН измерялись для семи углов рассеяния от 30° до 150° с шагом 20°. Полученные спектры нормированы на счет монитора, вычтен фон от криостата с пустой кассетой и проведено суммирование по всем углам рассеяния. На рис.4 показаны время-пролетный спектр ННРН ДФД и, для сравнения, измеренный при таких же условиях спектр ННРН дифенила из работы [19].

На рис.5 показано сравнение результатов ННРН с расчетами. Сплошная кривая представляет взвешенную на квадратах амплитуд колебаний атомов водорода функцию плотности фоновых состояний после свертки с функцией разрешающей способности спектрометра КДСОГ-1А [18]. Спектр ННРН для температуры 5 К трансформирован до функции

Рис.4. Времяпролетные спектры ННРН ДФД и дифенила. Стрелками обозначены частоты межфенильных колебаний, полученные из оптической спектроскопии.

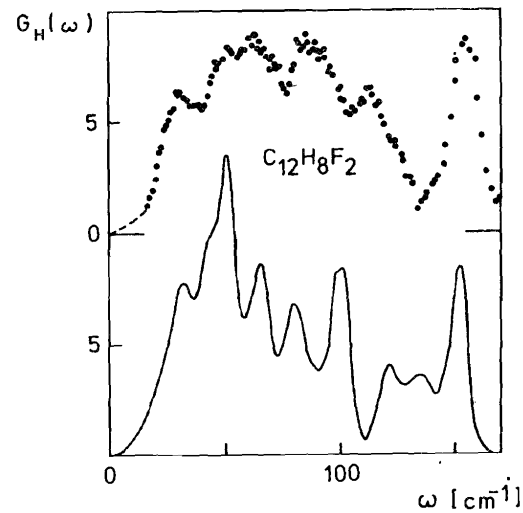
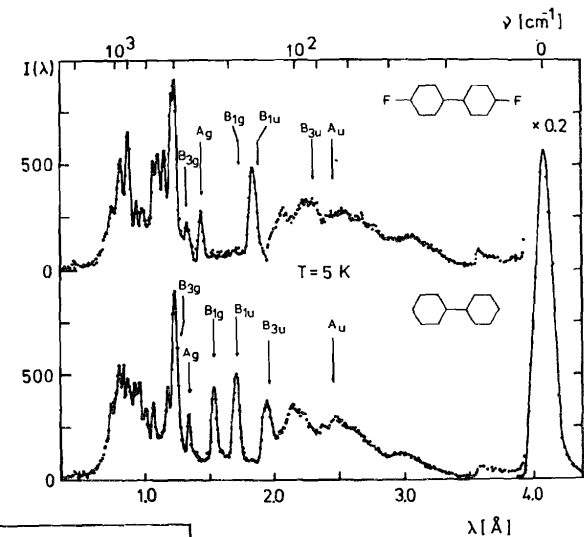


Рис.5. Сравнение функций  $G_H(\omega)$ , полученных из расчетных и экспериментальных спектров ННРН ДФД.

плотности фоновых состояний по формуле однофононного рассеяния [21]:

$$\frac{I(\lambda)}{\Phi(\lambda)} \sim \frac{d^2 \sigma_{INC}}{d\Omega d\nu} \sim \frac{k_f}{k_i} \frac{x^2}{\nu} \frac{G_H(\nu)}{[1 - \exp(\nu/kT)]}, \quad (4)$$

где  $I(\lambda)$  - интенсивность рассеянных нейтронов,  $\Phi(\lambda)$  - спектр падающих нейтронов,  $k_i$  и  $k_f$  - волновые векторы падающих и рассея-

ных нейтронов,  $\mu$  и  $\nu$  - передача импульса и энергии соответственно. Согласие между расчетной и полученной из эксперимента функцией  $G_H(\nu)$  нельзя считать достаточно удовлетворительным. Главной причиной различия между расчетом и экспериментом, по-видимому, является то, что при расчете потенциальной энергии мы не учитывали кулоновских взаимодействий.

#### 4. Заключение

Проведенные в этой работе исследования и расчеты позволяют сделать следующие выводы:

1. ДФД является изоструктурным с дифенилом кристаллом как при комнатной температуре, так и при 120 К. В моноклинной элементарной ячейке обоих кристаллов находятся две плоские молекулы.

2. В ДФД в отличие от дифенила, по-видимому, не существует несообразный фазовый переход.

Авторы благодарят В.В. Миткевича за помощь при проведении рентгеноструктурного эксперимента и В.Щепанского за приготовление образца.

#### Литература

1. Cailleau H., Moussa F., Mons J. Solid State Comm., 1979, 31, p 521.
2. Cailleau H. et al. Solid State Comm., 1980, 33, p 407.
3. Flakida N.M. et al. phys. stat. sol.(b), 1983, 118, p 129.
4. Busing W.R. Acta Cryst., 1983, A39, p 340.
5. Raich J.C., Bernstein E.R. Mol. Phys., 1984, 53, p 597.
6. Bastiansen O. Acta Chem. Scand., 1949, 3, p 408.
7. Bastiansen O., Skedvik L. Acta Chem. Scand., 1954, 8, p 1593.
8. Hargreaves A., Rizvi S.H. Acta Cryst., 1962, 15, p 365.
9. Halstead T.K., Spiess H.W., Haeblerlen U. Mol. Phys., 1976, 31, p 1569.
10. Johnson C.K. Report ORNL-3794, 1965, Oak Ridge Nat. Lab.
11. Charboneau G.-P., Delugeard Y. Acta Cryst. 1976, B32, p 1420.
12. Williams D.E. J.Chem.Phys., 1967, 47, p 4680.
13. Gavezzotti A., Simmonetta M. Acta Cryst., 1975, A31, p 645.
14. Barrett R.M., Steele D. J.Mol.Struct., 1972, 11, p 105.
15. Pasquier B. Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1970, 11, p 3560.

16. Belushkin A.V. et al. in: Proc. Second International Conference on Phonon Physics, 1985, Budapest, World Sci. Publ. Co.PTE.Ltd., Singapore.
17. Natkaniec I. et al. J.Mol.Struct., 1978, 46, p 503.
18. Parlinski K. et al. Research Applications of Nuclear Pulsed Systems, IAEA, Vienna, 1967, p 179.
19. Белушкин А.В., Васютыньски Т., Натканец И. ОИЯИ, Р14-80-437, Дубна, 1980.
20. Wasitynski T., Natkaniec I., Belushkin A.V. J.de.Phys., 1981, 42, 66-599.
21. Бокенков Э.Л., Натканец И., Шеха Э.Ф. ЖЭТФ, 1976, 70, с.1027.

Рукопись поступила в издательский отдел  
2 июля 1986 года.

## НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.
D13-85-793	Труды XП Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна 1985.	4 р. 80 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:  
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79  
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Белушкин А.В. и др.  
Низкотемпературная структура и динамика решетки  
4,4'-дифтордифенила

P14-86-429

Сообщаются результаты измерений дифракции рентгеновских лучей на монокристалле 4,4'-дифтордифенила при 120 К. Моноклинная элементарная ячейка кристалла содержит две плоские молекулы, пространственная группа  $P2_1/a$ . На основе структурных данных проведены расчеты частот колебаний в центре зоны Бриллюэна, дисперсионных кривых и плотности фононных состояний. Расчеты проведены с учетом межфенильных колебаний. Межмолекулярное взаимодействие описывалось с помощью атом-атомного потенциала вида "6- $\exp$ ". Плотность фононных состояний, взвешенная на квадратах амплитуд колебаний атомов водорода, сравнивается с результатами эксперимента по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов. На основе расчетных дисперсионных кривых 4,4'-дифтордифенила делается вывод об отсутствии с ним несоизмерного фазового перехода, который наблюдается в изоструктурном кристалле дифенила.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Belushkin A.V. et al.  
Low Temperature Structure and Lattice Dynamics  
of 4,4'-Difluorobiphenyl

P14-86-429

Phonon frequencies in the center of the Brillouin zone, dispersion relations, and density of phonon states were calculated for 4,4'-difluorobiphenyl, following structure investigation by means of X-ray diffraction on a monocrystalline sample at 120K (monoclinic unit cell containing two planar molecules, space group  $P2_1/a$ ). Interphenyl modes were taken into account in the model being used, and the intermolecular potential of "6- $\exp$ " was chosen. The resulting phonon density of states, weighted by the squares of hydrogen amplitudes were then compared with the one deduced from the Inelastic Incoherent Neutron Scattering (IINS) data. From the calculated dispersion relations it can be inferred, that the incommensurate phase transition (well established in isostructural biphenyl) does not occur in 4,4'-difluorobiphenyl.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986