

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

X 76

P14-87-596

В.Г.Хоменко*, Я.Вонсицки, А.М.Гуревич*,
Я.Майер, В.В.Миткевич*, И.Натканец,
Л.Ф.Суходуб*, Ю.В.Тележенко*

СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ КРИСТАЛЛОВ КОФЕИНА

Направлено на Совещание по физике
конденсированных сред на реакторе ИБР-2,
Дубна, сентябрь 1987 года

*Физико-технический институт низких температур
АН УССР, Харьков

1987

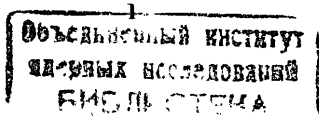
I. Введение

В настоящем сообщении представлены результаты экспериментальных исследований структуры и динамики кристаллов кофеина в интервале температур $4,5 \div 430$ К. Интерес к этой структуре связан с данными работы [1], где методом дифференциального термоанализа в кристаллах кофеина наблюдали фазовый переход при температуре около 400 К.

Рентгеноструктурный анализ моногидрата кофеина [2] и комплекса кофеин - хлорсалициловая кислота [3] показал, что в этих структурах молекулы кофеина связаны в цепочки слабыми С-Н...О водородными связями. Особенности динамики кристаллов с такими цепочками ранее не исследовались, они представляют интерес как случай слабой квазиодномерной анизотропии в молекулярном кристалле [4]. Проведенные нами структурные исследования показали, однако, что в кристаллах кофеина, выращенных с помощью ряда стандартных методик, наблюдается сильное разупорядочение. Особенности разупорядочения и его влияние на динамику решетки были исследованы методами рентгеновской и нейтронной дифракции, а также по спектрам неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН) и по температурной зависимости низкотемпературной теплоемкости.

II. Получение и тестирование образцов

Кофеин: 1,3,7-триметил-2,6-диоксипурин (рис.1), $C_8H_{10}O_2N_4$, фармацевтический "С", молекулярный вес 194,18 а.е.м., был проверен на наличие примесей следующими методами: тонкослойной люминесцентной хроматографией, а также масс-спектрометрией с двумя мягкими методами ионизации - полевой ионизацией и полевой десорбцией. Только в масс-спектре полевой ионизации была обнаружена в следовых количествах молекулярная масса 180, отвечающая продуктам неполного метилирования - диметилпроизводным 2,6-диоксипурина. Дополни-



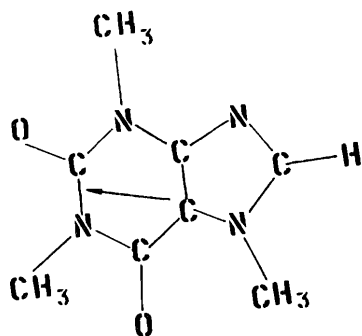


Рис. I. Молекула кофеина, стрелка - ориентация дипольного момента.

ная очистка препарата проводилась сублимацией в вакууме.

Кристаллы кофеина, полученные выпариванием из хлороформа, толуола и эфира, образуются в виде дендритов или мелкозернистых пленок и непригодны для определения структуры. Монокристаллы и поликристаллические образцы выращивались осаждением в вакууме из газовой фазы на различные подложки - стекло, плавленный кварц, тефлон и на медные сеточки для электронной микроскопии с размером ячейки 0,05 мм. Температура подложек варьировалась от комнатной до 80°C, а скорость роста кристаллов менялась от 0,2 мм/ч до 0,2 мм/сут. Полученные таким образом кристаллы стабильны на воздухе и имеют вид мелких ограниченных игол и призм с линейными размерами от нескольких микрон до 3 мм. Монокристаллы хорошо погасают в поляризованном свете, перпендикулярном оси призм и не погасают, если свет направлен вдоль оси призмы.

III. Структура кристаллов кофеина

Рентгеновский эксперимент проведен на четырехкратном рентгеновском дифрактометре Р 2_I "Синтекс". Параметры моноклинной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов (МНК) по 15 рефлексам, имеющим углы 2θ в интервале от 16° до 24°:

$$\begin{aligned} a &= 3,4625(5) \text{ \AA} \\ b &= 14,948(2) \text{ \AA} \\ c &= 8,935(1) \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$T = 295 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \beta &= 104,95(2)^\circ \\ V &= 446,8(1) \text{ \AA}^3 \\ \rho &= 1,44 \text{ г/см}^3 \\ Z &= 2 \end{aligned}$$

Систематические погасания рефлексов типа (hkl) с $k+l \neq 2n$ указывают на одну из трех пространственных групп симметрии $A 2$, $A m$ или $A 2/m$. Сбор массива интенсивностей I_{hkl} проведен на кристалле размером 0,2x0,25x0,35 мм, сканирование 0/20, излучение $Mo K\alpha$, графитовый монохроматор. Из 423 независимых отражений, собранных в интервале углов до $\sin \theta/\lambda \leq 0,6 \text{ \AA}^{-1}$, только 174 "наблюдаемых" имеют $I \geq 1,96 \sigma(I)$.

Структура определена прямыми методами (*MULTAN*[5]). Пики E-синтеза Фурье интерпретировались как суперпозиции атомов четырехкратно разупорядоченной молекулы кофеина, находящейся в частном положении $2/m$ в пространственной группе симметрии $A 2/m$. Геометрия молекулы кофеина взята из работы [3]. Начальный фактор расходимости такой модели $R = 36,4\%$. Уточнение структуры полноматричным МНК проводилось в приближении жесткой молекулы с помощью программы *SHELX-76* [6] до окончательного значения $R = 17,8\%$ по всем "наблюдаемым" рефлексам или $R = 15,2\%$ по 151 рефлексу с $I \geq 5,96 \sigma(I)$.

IV. Разупорядочение в кристаллах кофеина

С помощью программы расчета методом ААП энергии решетки молекулярных кристаллов КОМПЛЕКС [7] были вычислены значения энергии для различных упорядоченных моделей кристалла кофеина. Использовались параметры атом-атомных потенциалов В.И.Полтева [8] для расчетов гетероциклических соединений.

На рис.2 показаны два варианта упорядоченной структуры слоя (100). Характерной особенностью структуры является расположение молекул вдоль направления $[100]$ цепочками, подобно цепочкам в моногидрате, но в структуре безводного кристалла отсутствуют

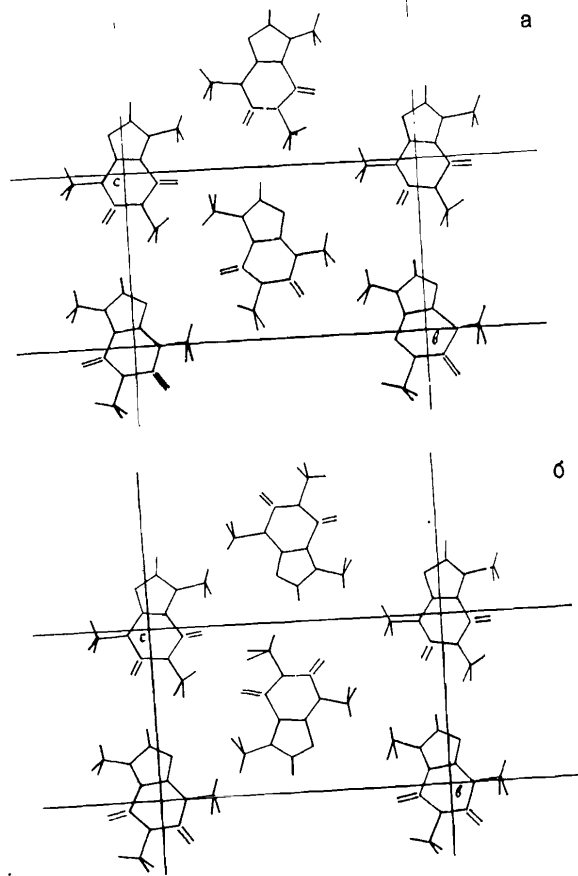


Рис.2. Два варианта упорядоченной структуры слоя (100):
 а - параллельные цепочки молекул,
 б - антипараллельные цепочки молекул.

C-H...O водородные связи. Ось цепочки лежит в плоскости m , перпендикулярной к слою, следовательно, асимметричные молекулы кофеина лежат в зеркальной плоскости и двукратно разупорядочены.

Поворот одной молекулы в цепочке на 180° вокруг нормали к оси цепочки приводит к значительному проигрышу энергии решетки - до

20-30 ккал/моль в зависимости от окружения, следовательно, в каждой цепочке детерминировано положение молекул "голова к хвосту".

По данным [9] молекула кофеина имеет дипольный момент $3,7 \text{ D}$, ориентация которого показана на рис.1. С учетом этого обстоятельства слои на рис.2 могут быть представлены как сегнетоэлектрический и антисегнетоэлектрический тип упорядочения диполей (рис.3). Способы наложения и чередования слоев могут также варьироваться с учетом симметрии группы $A 2/m$, что позволяет построить различные модели трехмерного упорядочения.

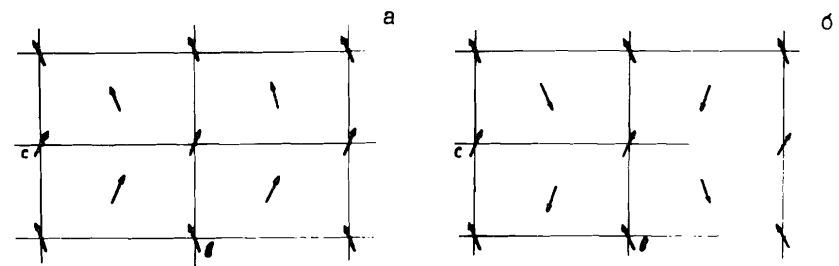


Рис.3. Упорядочение молекулярных диполей кофеина в слое (100):
 а - упорядочение сегнетоэлектрического типа,
 б - упорядочение антисегнетоэлектрического типа.

Рассмотрим четыре основных варианта.

Слой симметрии $A m$ (рис.3а) может быть связан со следующим слоем трансляцией, либо центром инверсии. Энергия решетки такого кристалла в первом случае $-(17 + 0)$ ккал/моль, во втором $-(16+2)$ ккал/моль. Здесь и далее первое слагаемое - энергия вандерваальсовского взаимодействия, второе - кулоновская составляющая энергии решетки.

Слой симметрии $A 2/m$ (рис.3б) может быть связан со следующим слоем трансляцией, либо центром инверсии, что соответствует трехмерному упорядочению цепочек по антисегнетоэлектрическому типу.

Энергия решетки в этих вариантах равна соответственно $-(18+1)$ ккал/моль и $-(15+3)$ ккал/моль.

Рассмотренные варианты упорядочения очень мало отличаются по энергии решетки, а области с разными типами упорядочения легко переходят друг в друга при наличии небольшого числа дефектов упаковки.

Теплота сублимации кристаллов кофеина, измеренная методом низкотемпературного кварцевого резонатора [10], составляет $(25,1 \pm 0,5)$ ккал/моль. Дефицит расчетной величины 20–25% в значительной мере связан с неточностями в молекулярной геометрии, в первую очередь, в положении и ориентации метильных групп. Ориентация метильных групп в наших расчетах не уточнялась. В то же время указанный дефицит расчетных значений энергии решетки свидетельствует о наилучшей плотной упаковке молекул в разупорядоченном кристалле по сравнению с рассмотренными упорядоченными структурами.

Анализ межмолекулярных контактов показал, что при всех типах упорядочения в структуре метильные группы молекул кофеина, принадлежащих разным слоям, плотно контактируют друг с другом. Размер таких областей зацепления определяется расстоянием между дефектами упаковки или границами блоков в кристалле.

Проведенное рассмотрение позволяет считать, что разупорядоченные кристаллы кофеина построены из полярных цепочек молекул, различным образом упорядочивающихся в зависимости от локальных неоднородностей условий в зоне роста (температура, градиент концентрации, градиенты электрического поля и т.д.).

У. Тепловое расширение в интервале температур $4,5 \pm 295$ К.

Тепловое расширение в интервале $130 \div 295$ К было измерено на монокристалле кофеина по рентгеновской дифракции. Параметры ячеек при $T = (130 \pm 3)$ К и их относительные изменения от 295 К :

$$\alpha = 3,380(1) \text{ \AA} \\ \beta = 14,846(5) \text{ \AA}$$

$$\alpha_{11} = 15 \times 10^{-5} \text{ град}^{-1} \\ \alpha_{22} = 4,4 \times 10^{-5}$$

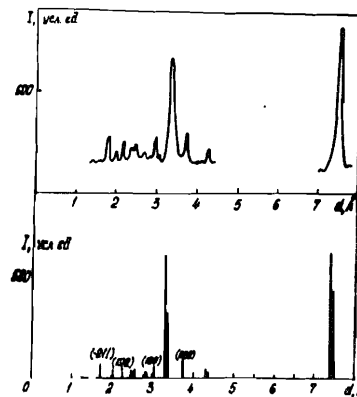
$$c = 8,864(3) \text{ \AA} \\ \beta = 104,77(3)^\circ \\ V = 430,2(2) \text{ \AA}^3.$$

$$\alpha_{33} = 5,1 \times 10^{-5} \\ \alpha_{44} = 1,1 \times 10^{-5} \\ \beta_V = 24 \times 10^{-5}.$$

Образец обдувался потоком газообразного азота, температура контролировалась термпарой медь – константан.

Главные компоненты тензора теплового расширения, рассчитанные для указанного интервала, демонстрируют значительную анизотропию теплового расширения.

Тепловое расширение было также изучено по рентгеновской дифракции на поликристаллическом образце в интервале температур $4,5 \div 295$ К. Плоский образец 8×15 мм находился в гелиевом криостате [11], установленном на дифрактометре ДРОН-0,5. Излучение $\text{Cu K}\alpha$ монохроматизировалось никелевым фильтром. Температура образца измерялась платиновым термометром сопротивления с точностью $\pm 0,1^\circ$. Дифрактограммы записаны на самописец с точностью по углам $20 \pm \pm 0,01^\circ$, с шагом по температуре $0,5 \div 3,5$ К в интервале от 4,5 до 45 К и далее при температурах 125, 175, 225, 273 и 295 К. На рис.4а представлен участок рентгенограммы для $T=295$ К. Индексирование рентгенограмм поликристаллов осложнилось псевдогексагональной симметрией слоев (100) решетки кофеина, проявившейся в



а

б

Рис.4. Рентгенограммы поликристаллов кофеина:
а – эксперимент – 295 К,
б – расчет по монокристалльным данным.

наложении групп линий на рентгенограммах. Для разделения линий с помощью программы "Поликристалл" [12] была рассчитана теоретическая рентгенограмма по структурным данным монокристалльного исследования (рис. 4б). По ней выбраны опорные, доминирующие в группах линии (022), (120), (122) и (-211). По этим линиям определялись параметры ячейки при разных температурах с последующим уточнением процедурой МНК по 12 линиям. На рис. 5 представлены кривые температурной зависимости параметров и объема элементарной

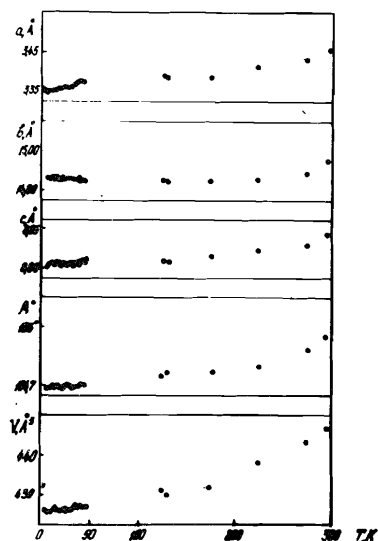


Рис. 5. Температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки кристаллов кофеина.

ячейки кофеина в интервале $4,5 \div 295$ К. Следует отметить аномалию теплового расширения межслоевого параметра "a" в низкотемпературной области $(34 \div 40) \pm 1$ К, где локальная величина $\alpha_{II} = (14 \pm 44) \times 10^{-5}$ град⁻¹ заметно превышает среднюю для интервала $4,5 \div 45$ К величину $\alpha_{II} = (5 \pm 2) \times 10^{-5}$ град⁻¹.

VI. Низкотемпературная теплоемкость

Измерения низкотемпературной теплоемкости проведены на четырех поликристаллических образцах в интервале температур $4,5 \div 45$ К. Образцы получены при разных скоростях осаждения на кварцевую

подложку при температуре подложки, менявшейся в разных опытах от 40°C до 100°C. В зависимости от режима выращивания средний размер кристаллитов менялся от нескольких микрон до 300 мкм.

Измерения проводились в прецизионном адиабатическом калориметре [13] несколькими сериями на каждом образце, с шагом в сериях $0,5 \div 1,5$ К. Серии отличались начальными температурами и временем выдержки образца при начальных температурах перед измерениями (от 1 часа до 20 часов).

На рис. 6 показана температурная зависимость молярной теплоемкости кристаллов кофеина в единицах R, где R - универсальная

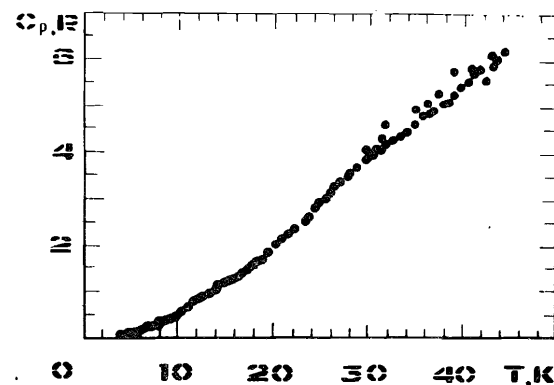


Рис. 6. Молярная теплоемкость в интервале температур $4,5 \div 45$ К.

газовая постоянная. Результаты, полученные на разных образцах, совпадают в пределах погрешности измерений $C_p(T) - 0,2\%$ в интервале температур $4,5 \div 28$ К. В интервале $28 \div 40$ К наблюдается значительный разброс точек (до 3%) из разных серий при термоциклировании образца, а также для разных образцов. При этом время установления теплового равновесия в образцах возрастает от 15 минут до 60 - 70 минут, что указывает, как правило, на возникновение метастабильных состояний в образце. Наблюдаемые ано-

малии в теплоемкости зависят от реальной дефектной микроструктуры образцов, определяемой режимом выращивания, и термической предыстории образца. Температурная область этих аномалий перекрывает область аномального хода теплового расширения и совпадает с температурным интервалом, в котором спектральными методами в ряде молекулярных кристаллов и полимеров наблюдалось возбуждение реориентационных движений метильных групп [14, 15].

С учетом сделанного выше замечания о существующих в кристаллах кофеина областях плотно контактирующих метильных групп можно объяснить корреляцию теплоемкости в данном интервале температур со средним размером областей "зацепления".

В пользу данного предположения свидетельствует также быстрый рост $C_p(T)$, указывающий на значительные вклады низкочастотных мод. Величина $C_p(T) = 6R$ для кофеина достигается при температуре 44 К, тогда как для большинства исследованных органических кристаллов уровень $6R$ соответствует 80 ± 100 К [16].

Выше 42 К описанные аномалии в поведении теплоемкости заметно уменьшаются, в частности, ускоряются процессы установления в образце теплового равновесия.

VII. Рассеяние нейтронов

Для проверки предположения о связи аномалий в теплоемкости и тепловом расширении с реориентационными движениями метильных групп были измерены спектры рассеяния нейтронов на поликристаллах кофеина при температурах 5, 80, 295 К, а также в области высокотемпературного фазового перехода при 393, 428 и 443 К.

Поликристаллический образец был получен осаждением (0,02 мм/ч) на кварцевую подложку с температурой 60°C. Средний размер кристаллитов 0,05 мм. Образец массой 15 г помещался в плоскую алюминиевую кассету 160x180 мм для измерений от 5 К до 295 К или в кассету 150x150 мм для интервала 80 ÷ 450 К. Температура образца контролировалась платиновым термометром сопротивления.

Измерения проведены на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М [17] на реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ. Для монохроматизации нейтронов использовался охлаждаемый жидким азотом бериллиевый фильтр и расположенный за ним цинковый монокристаллический анализатор. Одновременно проводились измерения спектров НННН (рис.7) и дифракции нейтронов (рис.10).

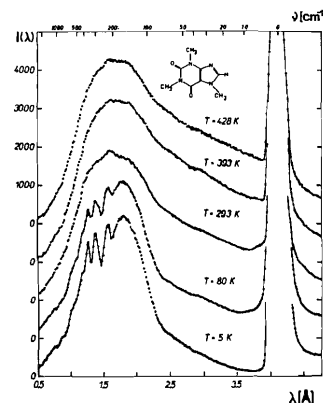


Рис.7. Времяпролетные спектры НННН кофеина.

Спектры НННН 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. Следует отметить, что спектры даже при 5 К очень слабо структурированы и полностью размыты при температурах выше 80 К. На низкотемпературных спектрах (5 К и 80 К) можно выделить полосы с частотой 140, 220, 290, 308 и 370 см^{-1} , но отнесение частот пока невозможно без данных оптической спектроскопии и расчета колебательного спектра кристаллов кофеина. Спектры НННН для пяти температур переведены во взвешенные функции плотности фоновых состояний по формуле однофононного рассеяния [18]:

$$\frac{Y(\lambda)}{\rho(\lambda)} \sim \frac{d^2\sigma_{inc}}{d\Omega d\nu} \sim \frac{k_f}{k_i} \cdot \frac{\chi^2}{\nu} \cdot \frac{G_H(\nu)}{1 - \exp(\nu/kT)}, \quad (1)$$

где $\mathcal{Y}(\lambda)$ – интенсивность рассеянных нейтронов, $\mathcal{O}(\lambda)$ – спектр падающих нейтронов, k_i и k_f – волновые векторы падающих и рассеянных нейтронов, \mathcal{X} и \mathcal{Y} – передача импульса и энергии соответственно.

Плотности фоновых состояний также частично структурированы только при низких температурах (рис.8). При 5 К в низкочастотной области до 80 см^{-1} выделяется "плечо" в спектре, по-видимому, связанное с границей акустической части спектра и разрывающееся выше 80 К. При 293 К и выше в плотности состояний невозможно выделить какие-либо полосы колебаний и указать границу акустической области спектра.

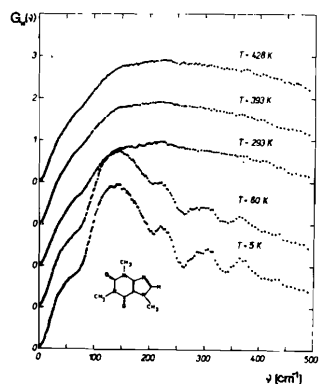


Рис.8. Функция плотности фоновых состояний, полученная из экспериментальных спектров ННРН кофеина.

Перекрывание акустической и оптической областей спектров указывает на сильное взаимодействие внешних и внутримолекулярных мод в кристаллах кофеина при температурах выше 80 К.

Сильное размытие спектра при этих температурах можно объяснить значительными вариациями в локальном окружении трех метильных групп кофеина, протоны которых дают основной вклад в ННРН.

Поведение неупругого рассеяния в области упругого пика для углов рассеяния 50° и 90° показано на рис.9. Квазиупругое уширение видно уже при температуре 80 К и заметно растет с повышением температуры. Это свидетельствует о существовании в кри-

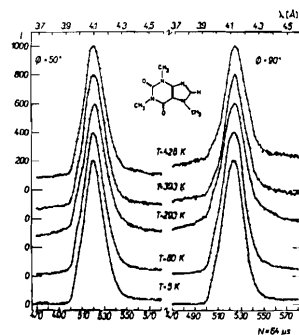


Рис.9. Спектры квазиупругого рассеяния нейтронов в интервале температур $5 \div 428 \text{ К}$.

сталлах быстрых стохастических движений протонов. Получение количественных данных о временных и геометрических параметрах этого движения требует проведения модельных расчетов.

Одновременно с ННРН регистрировалась дифракция нейтронов на углах рассеяния 30° и 70° . Полученные результаты, после деления на спектр падающих на образец нейтронов и вычитания некогерентного фона, показаны на рис.10.

В низкотемпературных дифрактограммах (рис.10а) заметны только температурные сдвиги линий, согласующиеся с расчетными по рентгеновским данным. Следует отметить, что и в рентгеновской, и в нейтронной дифракции на кристаллах кофеина слабо проявляются нормальные изменения в форме линий при понижении температуры – рост интенсивности при уменьшении полуширины линий. Это указывает на большой вклад в тепловые факторы атомов в разупорядоченном кристалле статической, а не динамической компоненты.

В области высокотемпературного фазового перехода дифракция нейтронов регистрировалась при 393, 428 и 443 К при нагреве и охлаждении образца. Результаты измерений, обработанные как в предыдущем случае, показаны на рис.10б. На нейтронограммах, полученных при нагреве до 393 и 428 К, видны различия в области межплоскостных расстояний $3,1 \div 3,4 \text{ \AA}$. Рефлекс (120) исчезает в высокотемпературной фазе, а сильный рефлекс, являющийся суммой

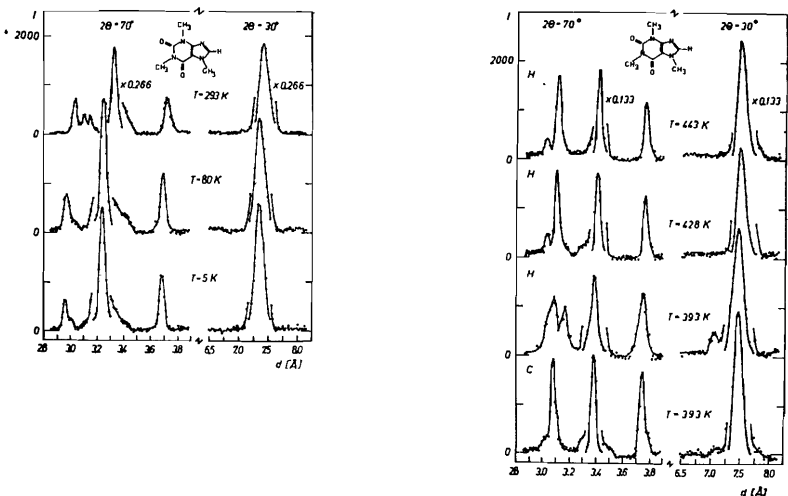


Рис.10. Спектры дифракции нейтронов на поликристаллах кофеина: а-низкотемпературный эксперимент, б- высокотемпературный эксперимент; дифракция при 393 К показана при охлаждении (нижний спектр), остальные - при нагреве образца.

отражений (100) и (-111), заметно сужается. Охлаждение образца не приводит к восстановлению исходной дифрактограммы при 393 К, и исходная нейтронограмма восстанавливается только при 293 К. Рефлекс 3,03 Å фоновый и отвечает дифракции на держателе кассеты.

Наблюдающийся в нейтронной дифракции фазовый переход со значительным гистерезисом по температуре находится почти на 100°C ниже точки плавления кристаллов кофеина. Наблюдаемые в ДТА [1] и в дифракции изменения можно объяснить переходом от статически разупорядоченного кристалла к динамическому разупорядочению, возможно, вызванному реориентацией молекул как целого.

VIII. Заключение

1. В кристаллах кофеина существует статическое разупорядочение и основным структурным мотивом являются полярные цепочки молекул, не образующих водородных связей.

2. В кристаллах кофеина существуют макроскопические области "зацепления" плотно контактирующих метильных групп соседних молекул.

3. В области температур выше 30 К наблюдается anomальное поведение теплового расширения и теплоемкости, по-видимому, связанное с возбуждением реориентационных движений метильных групп.

4. Дифракцией нейтронов подтверждено существование высокотемпературного фазового перехода в кристаллах кофеина, возможно, связанного с переходом от статического разупорядочения к динамическому.

Авторы благодарят С.И.Брагина, В.Н.Еропкина и А.И.Прохватилова за помощь в проведении экспериментов, Н.М.Коник за измерение теплоты сублимации кофеина, М.В.Косевич, А.Б.Теплицкого и О.А.Боряка за масс-спектрометрический и хроматографический контроль препаратов. Авторы также благодарны В.Л.Галкину, С.М.Третьяку и В.И.Фомину за полезные обсуждения результатов.

Литература

1. Bothe H., Cammenga H.K., - J. Therm. Analysis, 1979, 16, 267-275.
2. Sutor D.J., - Acta Crystall., 1958, 11, 453-458.
3. Shefter E., - J. Pharm. Sci., 1968, 57, 1163-1168.
4. Телехенко В.В., Хоменко В.Г. Материалы VIII Республиканской конференции молодых ученых по физике, ч.2.-Минск, АН БССР, 1986, с.138-140.
5. Germain G., Main P., Woolfson M.M., - Acta Crystall., 1971, A27, 368-376.
6. Sheldrick G.M. SHELX-76. Programm for crystal structure determination. Univ. Cambridge. England. 1976.
7. Суходуб Л.Ф., Третьяк С.М., Шелкожский В.С. - Препринт 35 - 85. ФТИИТ АН УССР, Харьков, 1985.

8. Муркин В.Б., Полтев В.И., Флорентьев В.Л. - Мол.биол., 1980, III6-II30.
9. Fullman B., Claverie P., Cailet J. - Science, 1965, 147, 1305-1306.
10. Глухова О.Т., Шкляревский О.И., Янсон И.К., Теплицкий А.Б. - Ж. физ. химии, 1982, VI, I535-I537.
11. Прохвятилов А.И., Гасан В.М., Эренбург А.И. - В сб.: Физика конденсированного состояния, вып. 10. Харьков. ФТИНТ АН УССР, 1970, с. I35-I53.
12. Титов П.Г., Верхоробин Л.Ф., Матюшенко Н.Н. - Кристаллография, 1972, I7, I053-I059.
13. Алапина А.В., Душечкин Ю.А., Сухаревский Б.Я. - В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. - М.: Изд-во стандартов. 1976. т.9, с. II3-II25.
14. Уайт Д.В. - В кн.: Динамические свойства твердых тел и жидкостей (исследования методом рассеяния нейтронов). М.: Мир, 1980. с.258-234
15. Gabrys B., Higgins S.J., Young D.A. - Polymer, 1985, 26, 335-363.
16. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
17. Балука Г. и др. ОИЯИ, P13-84-242, Дубна, 1984.
18. Бюхенков В.Л., Натканец И., Шека Е.Ф. - ИЭТФ, 1976, 70, I027-I035.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 июля 1987 года

Хоменко В.Г. и др.
Структура и особенности динамики
кристаллов кофеина

P14-87-596

Представлены результаты структурных исследований кристаллов кофеина в интервале температур $4,5 \div 430$ К методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Вплоть до гелиевых температур наблюдается статистическое разупорядочение молекул. Основным структурным мотивом являются полярные цепочки молекул, не образующие водородных связей. Влияние разупорядочения на динамику решетки исследовано по спектрам неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и по температурной зависимости теплоемкости. Выше 30 К наблюдается аномальное поведение теплоемкости, связанное, по-видимому, с возбуждением реориентационных движений метильных групп. Это явление наблюдается по квазиупругому рассеянию нейтронов. При комнатной температуре быстрые реориентации метильных групп приводит к полному размытию особенностей фононного спектра. Подтверждено существование высокотемпературного фазового перехода, возможно, связанного с переходом от статического к динамическому разупорядочению молекул кофеина.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой.

Khomenko V.G. et al.
Structure and Peculiarities of Dynamics
of Copheine Crystals

P14-87-596

Structure investigations of the copheine crystals by means of x-ray and neutron diffraction in the $4.5 \div 300$ K temperature range are reported. The molecules tend to arrange in polar chains with no hydrogen bonds, producing a picture of global orientational disorder down to liquid helium temperature. The influence of such disorder upon the lattice dynamics was then studied by means of IINS (inelastic incoherent neutron scattering) and temperature dependence of specific heat. The latter shows an anomaly above 30 K, probably due to activation of reorientational motions of methyl groups. This is further supported by the quasielastic neutron scattering. In room temperature, fast reorientation of the methyl groups causes all details of phonon spectra to be smeared out. Another evidence was found for the existence of the high temperature phase transitions probably from static to dynamical disorder of the copheine molecules.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987