

## Структура, фазовые переходы и тепловое расширение этана $C_2H_6$

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 25 июня 2008 г.

Проведены рентгеновские исследования поликристаллического этана в интервале температур 6–90 К. Подтверждены предложенная ранее моноклинная структура ориентационно упорядоченной низкотемпературной фазы III, а также наличие орторомбической II и кубической I ОЦК фаз вблизи температуры плавления. Показано, что промежуточная фаза II имеет ячейку с параметрами  $a = 4,289\text{Å}$ ,  $b = 5,660\text{Å}$  и  $c = 5,865\text{Å}$ . Определена величина скачка объема  $\Delta V$  на фазовом III–II переходе, равная  $0,21\text{ см}^3/\text{моль}$  (0,5 %). На основании невоспроизводимости в режимах нагрева и охлаждения высказано предположение о метастабильности фазы II. Установлено, что изменение объема на фазовом превращении моноклинная–ОЦК фазы в интервале температур 89,5–90 К достигает  $\Delta V = 3,05\text{ см}^3/\text{моль}$  или 7,1%. Впервые исследованы температурные зависимости параметров и объема низкотемпературной моноклинной фазы III. Определены коэффициенты линейного и объемного теплового расширения. Обнаружена анизотропия линейного теплового расширения в плоскости моноклинности  $ac$ , значительно возрастающая при приближении к температуре фазового перехода. Рассчитаны теплоемкость этана при постоянном объеме  $C_V$ , постоянная Грюнайсена и определена разность  $C_P - C_V$ . Показано сильное увеличение  $C_P - C_V$  при температурах выше 50 К, обусловленное усилением вращательного движения молекул.

Проведено рентгеновські дослідження полікристалічного етану в інтервалі температур 6–90 К. Підтверджені запропонована раніше моноклінна структура орієнтаційно впорядкованої низькотемпературної фази III, а також наявність орторомбічної II та кубічної I ОЦК фаз поблизу температури плавлення. Показано, що проміжна фаза II має комірку з параметрами  $a = 4,289\text{Å}$ ,  $b = 5,660\text{Å}$  та  $c = 5,865\text{Å}$ . Визначено величину стрибка об'єму  $\Delta V$  на фазовому III–II перетворенні, яка виявилась рівною  $0,21\text{ см}^3/\text{моль}$  (0,5%). На підставі неможливості відтворення в режимах нагріву й охолодження висловлено припущення щодо метастабільності фази II. Встановлено, що зміна об'єму на фазовому перетворенні моноклінна–ОЦК фази в інтервалі температур 89,5–90 К досягає  $\Delta V = 3,05\text{ см}^3/\text{моль}$  або 7,1%. Вперше досліджено температурні залежності параметрів та об'єму низькотемпературної моноклінної фази III. Визначено коефіцієнти лінійного та об'ємного теплового розширення. Визначено анизотропію лінійного теплового розширення в площині моноклінності  $ac$ , яка значно зростає з наближенням до температури фазового перетворення. Розраховано теплоємність етану при постійному об'ємі  $C_V$ , постійна Грюнайсена та визначено різницю  $C_P - C_V$ . Показано сильний зріст  $C_P - C_V$  при температурах вище 50 К, який обумовлений посиленням обертового руху молекул.

PACS: 61.50.Ah Теория кристаллической структуры, симметрия кристаллов, вычисление и моделирование;  
68.18.Jk Фазовые переходы в жидких тонких пленках.

Ключевые слова: кристаллическая структура, фазовые переходы, тепловое расширение, рентгеновская дифрактометрия, твердый этан  $C_2H_6$ .

### Введение

Молекула этана  $C_2H_6$  является квазилинейной и представляет собой образование в виде соединенных С–С связью двух метильных  $CH_3$  групп. Молекула этана

в отличие от других простых линейных молекул, кроме вращательных движений как целого, обладает внутренним торсионным вращением метильных групп относительно друг друга. Исследованиями теп-

лоемкости конденсированных фаз этана [1] фазовый переход в твердом состоянии не обнаружен, установлены только температуры плавления и кипения. Возможно, поэтому долгое время считалось, что при обычном давлении в твердом этане отсутствует фазовый переход, сопровождаемый изменением ориентационного состояния молекул. Однако из исследований при высоких давлениях [2] следовало, что твердый этан содержит две близко расположенные по давлению фазы. При линейной экстраполяции полученных  $P$ - $T$  зависимостей к низким давлениям можно было ожидать их сохранения и при давлении равновесной упругости пара. Это действительно подтверждено в работах [3–5]. При визуальных и дилатометрических наблюдениях обнаружена высокотемпературная пластическая фаза [3], которая переходит в низкотемпературную фазу при температуре на 0,45 К ниже тройной точки. В работе [4] были исследованы плавление и фазовый переход в твердом этане при давлениях ниже 32 МПа. Установленная авторами [4] температура тройной точки  $T_m$  оказалась равной  $(90,348 \pm 0,005)$  К. Обнаружено, что фазовый переход в твердом состоянии происходит при температуре на 0,5 К ниже температуры плавления. Это фактически соответствует выводам работы [3]. Исследованиями формы линии протонного магнитного резонанса [5] в твердом этане в температурном интервале от 4 К до тройной точки установлено наличие фазового перехода при  $T_c = (89,72 \pm 0,05)$  К и показано, что высокотемпературная фаза плавится при  $T_m = (90,37 \pm 0,05)$  К. Обнаружена высокая чувствительность  $T_c$  к скорости прохода по температуре области фазового перехода. Отмечено, что при высоких скоростях охлаждения возможно переохлаждение высокотемпературной фазы до самых низких температур.

Первые заключения о структуре твердых фаз этана сделаны на основе данных оптических [6] и поликристаллических рентгеновских [7] исследований. Вблизи температуры плавления кристаллов этана Wahl [6] была обнаружена изотропная фаза. В то же время Mark и Pohland [7] в результате анализа полученных при 88 К фоторентгенограмм определили, что твердый этан имеет гексагональную решетку с параметрами  $a = b = 4,46$  Å,  $c = 8,19$  Å, количество молекул в элементарной ячейке  $Z = 2$ , рентгеновская плотность  $\rho_x = 0,708$  г/см<sup>3</sup>, плотность жидкого этана  $\rho_m = 0,694$  г/см<sup>3</sup>. В последующем эти результаты были проанализированы Wusckoff [8] и сделано заключение, что гексагональная решетка этана имеет симметрию  $P6_3/mmc$ .

Наиболее достоверные данные о кристаллической структуре двух модификаций этана впервые были получены в рентгеновских исследованиях монокристаллов [9,10]. Было установлено, что высокотемпературная фаза  $C_2H_6$  имеет при 90 К объемно центрированную кубическую (ОЦК) решетку с параметром

$a = 5,304(2)$  Å. Пространственная группа симметрии высокотемпературной кубической фазы —  $Im\bar{3}m$  с двумя молекулами в ячейке, ориентированными осью С–С вдоль пространственных диагоналей  $\langle 111 \rangle$  куба. Относительно этих направлений молекулы имеют две равновесные ориентации, соответствующие двум противоположно направленным в плоскостях (110) атомам Н. Рентгеновская плотность высокотемпературной фазы  $\rho_x$  оказалась равной  $0,669$  г/см<sup>3</sup>.

Низкотемпературная фаза, согласно [9,10], при 85 К имеет моноклинную решетку с параметрами  $a = 4,226(3)$  Å,  $b = 5,623(4)$  Å,  $c = 5,845(4)$  Å,  $\beta = 90,41(6)^\circ$ , содержит две молекулы в элементарной ячейке, ее плотность  $\rho_x = 0,719$  г/см<sup>3</sup>. Для низкотемпературной фазы предложена пространственная группа симметрии  $P2_1/n$ . Молекулы в решетке имеют точечную симметрию  $D_{3d}$  с длиной внутримолекулярных связей С–С равной  $1,532$  Å, С–Н =  $1,096$  Å, с углами между связями ССН равными  $111,5^\circ$  и НСН —  $107,4^\circ$ . Барьер межмолекулярного вращения составляет  $12,18$  кДж/моль [11–13]. В работе [14] при пикнометрических измерениях получено близкое рентгеновскому значению плотности  $\rho = (0,713 \pm 0,002)$  г/см<sup>3</sup> при 77 К, соответствующее молярному объему  $V = (42,2 \pm 0,1)$  см<sup>3</sup>/моль.

В работах [15,17] утверждалось, что в твердом состоянии этан вблизи температуры плавления при давлении  $P = 0$  имеет не один, а два фазовых перехода. Такой вывод был сделан при исследовании термограмм [15] и времен спиновой релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , а также формы линии второго момента  $M_2$  [17]. Установлено, что низкотемпературный переход между фазами III–II происходит при температуре  $89,73$  К, а высокотемпературный переход между фазами II–I — при  $89,83$  К. Плавление при этом происходит при  $T_m = 90,35$  К. Высокотемпературный фазовый переход и плавление исследованы в ряде работ [15,17–21] и получены температуры превращений, согласующиеся между собой в пределах погрешности. Промежуточная фаза II и температура низкотемпературного перехода III–II экспериментально зафиксированы только в работах [15,17].

Из проведенного в [17] анализа полученных данных сделано заключение, что поведение вращательного движения молекул в трех фазах этана при  $P = 0$  существенно различается. В низкотемпературной моноклинной упорядоченной фазе III молекулярное движение характеризуется  $120$ -градусными скачками вокруг молекулярной оси  $C_3$ , в то время как в средней фазе II реориентации вокруг оси  $C_3$  становятся невозможными. В высокотемпературной кубической ориентационно разупорядоченной фазе I трансляционная диффузия оказывает определяющее влияние на процесс спин-решеточной релаксации. Таким образом,

авторы пришли к выводу, что при  $P = 0$  в твердом этане существуют две ориентационно упорядоченных фазы.

Фаза II, как уже отмечалось, впервые обнаружена в работе [15], однако ее структура до последнего времени не определена. Имеются только некоторые заключения, базирующиеся на результатах энергетических расчетов [16]. Считается, что фаза II имеет орторомбическую структуру, в которой молекулы занимают взаимно перпендикулярные ориентации, относительно которых они разориентированы. Однако при такой структуре должно быть довольно большое изменение энтальпии на III–II переходе, которое почти в пять раз выше значения  $\Delta H = (90 \pm 10)$  Дж/моль, экспериментально установленного в работе [15].

Кроме обнаруженной в предплавильной области дополнительной промежуточной фазы, привлекает внимание еще одна до сих пор не объясненная особенность поведения свойств твердого этана. Так, в работе [22] при исследовании инфракрасных и рамановских спектров было обращено внимание на необычность поведения вибрационных мод в интервале 25–60 К, которая, как считают авторы [22], связана с наличием в этане метастабильной фазы неизвестной природы и структуры.

Таким образом, до настоящего времени нет однозначного заключения как о количестве фазовых переходов, так и о структуре твердых фаз этана. Такое положение в значительной мере обусловлено отсутствием подробных структурных исследований твердого этана во всей области его существования. В данной работе проведены рентгеновские исследования структуры, фазового состава и параметров решетки  $C_2H_6$  в интервале температур 5–90 К, включающем ориентационный фазовый переход. Измеренные температурные зависимости параметров решетки позволили получить сведения о характере теплового расширения низкотемпературной фазы этана, особенно вблизи фазового перехода, и проанализировать поведение других термодинамических характеристик, таких как теплоемкости  $C_V$  при постоянном объеме и коэффициентов Грюнайзена в широкой области температур.

### Техника эксперимента

Исследованы поликристаллические образцы, полученные вакуумной конденсацией газа этана (чистотой 99,96%) на предварительно охлажденную до 70 К медную плоскую подложку в рентгеновском гелиевом криостате. Скорость конденсации составляла  $\sim 1,7$  мл/с. Толщина конденсата в результате осаждения нескольких порций газа была около 0,1 мм. Полученные таким образом образцы отжигались при температуре 80–85 К в течение получаса, при этом производилась запись исходной рентгеновской дифрактограммы. После отжига образцы нагревали до 90 К или охлаждали до 5 К и затем исследовали температурные зависимости

параметров решетки в режимах шагового охлаждения или нагрева. Скорость изменения температуры в этих операциях находилась в пределах 0,5–0,7 град/мин. Величина шага по температуре в разных экспериментах изменялась от 2 до 5 К, а в области фазового перехода составляла 0,05 К. Измерение и стабилизацию температуры производили с помощью термоконтролера фирмы Lake Shore. Поддержание температуры в каждой точке осуществлялось с погрешностью не более 0,05 К. Нагрев и охлаждение образцов производили с заданной термоконтролером скоростью. Структурные исследования этана проведены на поликристалльном дифрактометре ДРОН-3М в  $K_\alpha$ -излучении медного анода. Погрешность определения параметров решетки не превышала  $\pm 0,02\%$ , а коэффициентов теплового расширения достигала  $\pm 10$ –15% при температурах  $T < 20$  К и была не хуже  $\pm 5\%$  в остальном интервале температур.

### Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований подтверждены симметрия низкотемпературной фазы и наличие в этане вблизи температуры плавления структурного фазового перехода, сопровождающегося радикальным изменением симметрии решетки от моноклинной к кубической. Об этом свидетельствует существенное изменение дифракционной картины при фазовом переходе (см. рис. 1). Наблюдаемая в низкотемпературной фазе дифракционная картина удовлетворительно индицируется на базе моноклинной решетки, предложенной в работе [9] на основе рентгеновских исследований монокристаллов  $C_2H_6$ . Дифракционная картина высокотемпературной фазы ( $T = 90$  К) соответствует ОЦК ячейке с параметром  $a = 5,324$  Å.

В настоящей работе впервые получены прямые структурные свидетельства существования еще одной твердой промежуточной фазы, разделяющей моно-

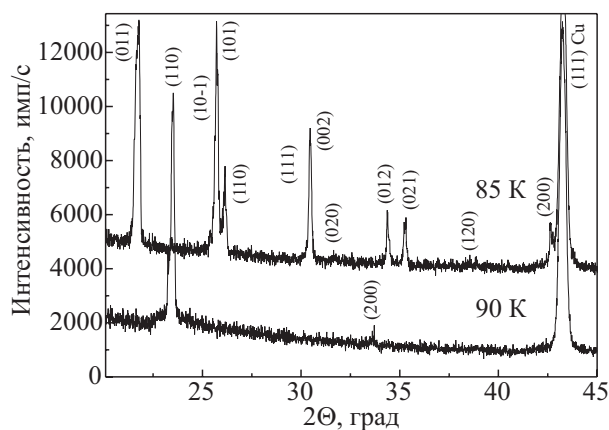


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы низкотемпературной моноклинной и высокотемпературной ОЦК фаз этана при различных температурах.

клинную и ОЦК модификации. Так, при подходе с низких температур с шагом 0,05–0,1 К к точке фазового превращения моноклинной решетки в ОЦК, примерно за 0,1 К или менее, возникает промежуточное состояние со структурой, явно отличающейся от структуры высокотемпературной ОЦК фазы (рис. 2). Промежуточная фаза имеет, скорее всего, как и предсказывалось в [16], орторомбическую решетку. Ячейка фазы II имеет «родственную» связь со структурой низкотемпературной псевдоорторомбической фазы III, имеющей угол моноклинности, очень близкий к 90° (см. табл. 1). Связь структур этих двух фаз видна на рис. 2. Фактически при фазовом переходе происходит «вырождение» триплета и дуплета фазы III в две первые интенсивные одиночные линии фазы II. Нами получено хорошее совпадение углов наблюдаемых отражений с рассчитанными при параметрах орторомбической решетки  $a = 4,289 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,660 \text{ \AA}$  и  $c = 5,865 \text{ \AA}$ . Соотношение полученных параметров близко к отношению параметров моноклинной фазы вблизи фазового перехода (см. табл. 1). Фаза II при таких параметрах имеет объем  $V = 42,88 \text{ см}^3/\text{моль}$  и плотность  $\rho = 0,6996 \text{ г/см}^3$ . Величина скачка объема на фазовом III–II переходе  $\Delta V$  равна  $0,21 \text{ см}^3/\text{моль}$  или 0,5 %.

При дальнейшем нагреве до 90 К происходит преобразование промежуточной фазы в стабильную ОЦК фазу. В отдельных экспериментах установлена возможность перегрева низкотемпературных состояний примерно на 0,25 К. При этом на дифрактограммах наблюдались одновременно три фазы: моноклинная, промежуточная орторомбическая и ОЦК. В последующем при выдержке в течение получаса происходит исчезновение двух первых фаз, нестабильных при этой температуре.

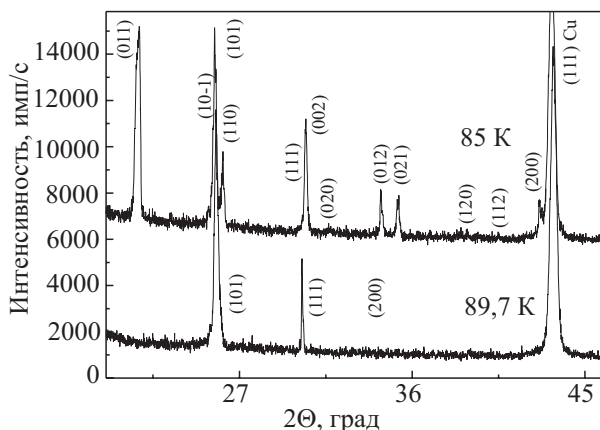


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы низкотемпературной моноклинной и высокотемпературной орторомбической метастабильной фаз этана  $C_2H_6$  при различных температурах.

Необходимо отметить, что при обратном проходе по температуре (охлаждение) орторомбическая фаза не обнаружена. Возможно, это связано с малой ее склонностью к переохлаждению и трудностью обнаружения в связи с довольно узкой (всего 0,1 К) областью существования при  $P = 0$  [14]. Однако, скорее всего, фаза II является метастабильной.

В ряде экспериментов при относительно больших скоростях понижения температуры образцов удалось значительно переохлаждать высокотемпературную ОЦК фазу. Образцы при этом содержали кристаллиты ОЦК и моноклинной фаз. Такую картину можно было наблюдать вплоть до гелиевых температур. В отдельных экспериментах ОЦК фаза формировалась наряду с моноклинной уже в процессе роста конденсата в области существования низкотемпературной модификации, а затем исчезала при отжиге или повышении температуры. Не исключено, что наблюдаемый нами эффект объясняет высказанное в [22] предположение о существовании в твердом этане при низких температурах метастабильной фазы. Скорее всего, в этом случае речь может идти только о переохлажденной ОЦК фазе.

В настоящей работе с целью дополнительной проверки термодинамической устойчивости наблюдаемых фазовых состояний и получения данных о тепловом расширении этана проведены тщательные рентгенодифрактометрические измерения почти во всей области существования твердых фаз (5–90) К. Полученные данные позволили сделать заключение о структуре и температурной зависимости параметров решетки и коэффициентах теплового расширения этана. Оказалось, что во всей области существования низкотемпературной фазы вплоть до 89,5 К никаких аномалий температурного изменения структурных характеристик моноклинной фазы не существует. Наблюдается только монотонное температурное изменение дифракционных углов и параметров решетки, полученных как при нагреве, так и при охлаждении образцов. Наблюдаемая в отдельных экспериментах, как отмечалось выше, ОЦК фаза, как правило, не воспроизводится при прямом и обратном проходе по температуре, исчезает при высокотемпературном отжиге и, следовательно, является термодинамически неустойчивой при низких температурах.

Таким образом, полученные нами результаты позволяют сделать вывод, что структурные фазовые переходы в этане происходят при  $T > 89,5 \text{ К}$ , т.е. непосредственно вблизи температуры плавления. Наиболее радикальным является переход в ОЦК фазу. Его энтальпия перехода почти в 25 раз больше по сравнению с переходом III–II [15], более чем в 10 раз больший скачок объема (см. ниже), сопровождается значительным изменением симметрии решетки и ориентационной структуры кристаллов. Относительно термодина-

Таблица 1. Параметры решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ , молярные объемы  $V$ , плотность  $\rho$  и коэффициенты объемного теплового расширения  $\beta$  низкотемпературной моноклинной фазы этана C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в интервале температур 5–89,5 К

$T$ , К	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\beta \cdot 10^{-4}$ , К <sup>-1</sup>
5	4,184 <sub>4</sub>	5,546 <sub>5</sub>	5,810 <sub>1</sub>	90,81	40,61	0,7402	–
10	4,185 <sub>1</sub>	5,547 <sub>5</sub>	5,810 <sub>1</sub>	90,81	40,62	0,7401	–
15	4,186 <sub>7</sub>	5,547 <sub>7</sub>	5,810 <sub>2</sub>	90,79	40,64	0,7397	0,98
20	4,187 <sub>9</sub>	5,549 <sub>4</sub>	5,810 <sub>9</sub>	90,8	40,66	0,7392	1,22
25	4,190 <sub>1</sub>	5,551 <sub>1</sub>	5,811 <sub>0</sub>	90,81	40,69	0,7386	1,48
30	4,191 <sub>8</sub>	5,552 <sub>7</sub>	5,812 <sub>4</sub>	90,81	40,74	0,7378	1,82
35	4,193 <sub>8</sub>	5,555	5,812 <sub>9</sub>	90,81	40,78	0,7371	2,23
40	4,197	5,558 <sub>3</sub>	5,814 <sub>3</sub>	90,79	40,84	0,7359	2,72
45	4,200 <sub>2</sub>	5,560 <sub>9</sub>	5,815 <sub>9</sub>	90,77	40,91	0,7348	3,32
50	4,202 <sub>7</sub>	5,565 <sub>8</sub>	5,819 <sub>1</sub>	90,75	40,99	0,7334	4,06
55	4,207 <sub>1</sub>	5,570 <sub>7</sub>	5,821 <sub>2</sub>	90,75	41,08	0,7317	4,96
60	4,212	5,575 <sub>7</sub>	5,824 <sub>4</sub>	90,73	41,19	0,7298	6,05
65	4,218 <sub>4</sub>	5,581 <sub>6</sub>	5,827 <sub>5</sub>	90,68	41,32	0,7275	7,38
70	4,226	5,590 <sub>1</sub>	5,831 <sub>2</sub>	90,66	41,48	0,7246	8,99
75	4,235 <sub>9</sub>	5,598 <sub>6</sub>	5,835 <sub>8</sub>	90,64	41,67	0,7215	11,06
80	4,248 <sub>3</sub>	5,609 <sub>1</sub>	5,839 <sub>1</sub>	90,6	41,90	0,7174	13,3
82	4,254 <sub>5</sub>	5,613 <sub>3</sub>	5,841 <sub>6</sub>	90,59	42,01	0,7155	14,40
84	4,261 <sub>2</sub>	5,620 <sub>2</sub>	5,843 <sub>5</sub>	90,55	42,14	0,7133	15,6
86	4,267 <sub>4</sub>	5,628 <sub>1</sub>	5,847 <sub>2</sub>	90,53	42,29	0,7108	16,8
88	4,277 <sub>4</sub>	5,635	5,850 <sub>2</sub>	90,55	42,46	0,7079	–
89,5	4,283 <sub>4</sub>	5,651 <sub>7</sub>	5,853 <sub>2</sub>	90,57	42,67	0,7044	–
–	–	–	–	–	–	–	–
90	5,324 <sub>4</sub>	–	–	90	45,72	0,6562	–

мической устойчивости фазы II делать выводы, нам кажется, еще рано, имеющихся данных для этого не достаточно и необходимы дополнительные исследования. В связи с обсуждаемым вопросом представляют интерес проведенные недавно [23] исследования изохорной теплопроводности. Авторы [23] построили фазовую  $V$ – $T$  диаграмму с учетом фазы II. Однако проявления фазового III–II перехода в температурных зависимостях теплопроводности не обнаружено. В то же время хорошо идентифицируется наличие «пластической» фазы I по выходу температурной зависимости теплопроводности на плато.

Качественный анализ полученных дифрактограмм позволил сделать предварительный вывод о заметной анизотропии расширения решетки низкотемпературной моноклинной фазы, особенно вблизи фазового перехода. Об этом, в частности, свидетельствует тот

факт, что наблюдаемые при низких температурах хорошо разрешимые триплет и дуплет отражений в интервалах углов 26–27° и 30–31° соответственно «сливаются» в дуплет и одиночную линию при температурах выше 80 К (рис. 3). Такое изменение дифракционной картины отражает последовательные стадии подготовки фазового III–II перехода через промежуточную орторомбическую фазу II (рис. 2).

При количественной обработке результатов экспериментов на первом этапе проведено измерение углов дифракции рентгеновских лучей на поликристаллическом этане, что позволило построить для отдельных линий температурные зависимости  $\Theta(T)$  и получить средние значения  $\Theta$  при выбранных температурах. По усредненным значениям углов восьми наиболее интенсивных отражений были рассчитаны структурные характеристики моноклинной ячейки этана. Получен-

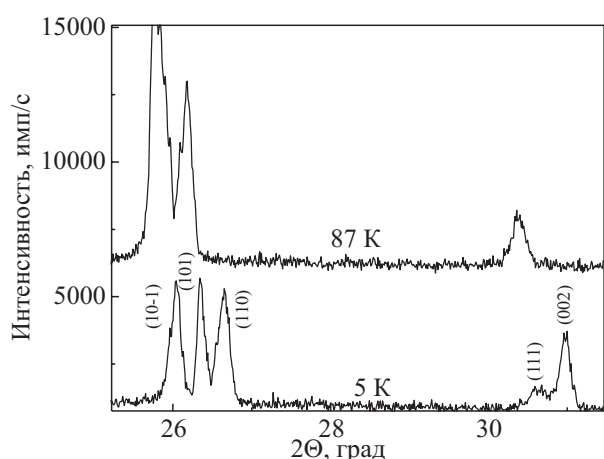


Рис. 3. Влияние теплового расширения на дифракционную картину этана  $C_2H_6$ .

ные температурные зависимости параметров, объемов, плотности и коэффициентов объемного теплового расширения решетки моноклинной фазы этана  $C_2H_6$  приведены в табл. 1.

Параметры решетки и плотность хорошо согласуются в отдельных температурных точках с данными других исследований [9,10,19]. На рис. 4 приведено сравнение полученных в настоящей работе молярных объемов с имеющимися в литературе. Видно удовлетворительное согласие наших данных и данных работ [9,10] при 85 и 90 К. Тщательно проведенные исследования непосредственно вблизи точки фазового перехода позволили определить скачок объема при  $T_C$ . Согласно полученным в настоящей работе данным, изменение объема  $\Delta V$  в интервале 89,5–90 К оказалось равным  $3,05 \text{ см}^3/\text{моль}$  или 7,1%. При экстраполяции значения объема моноклинной фазы, полученного при 85 К в [9,10], параллельно нашей зависимости  $V(T)$  к температуре фазового превращения получено

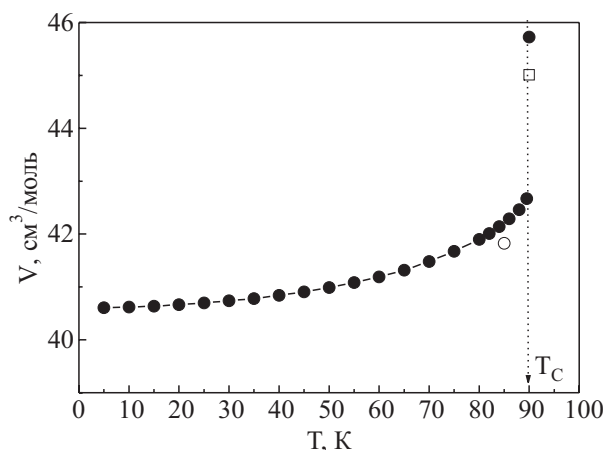


Рис. 4. Температурная зависимость молярного объема этана  $C_2H_6$ : ● — настоящая работа; ○ — моноклинная фаза и □ — ОЦК фаза, данные работ [9,10].

$V = 42,207 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Тогда скачок объема на фазовом переходе по данным [9,10] составит  $\Delta V = 2,802 \text{ см}^3/\text{моль}$  или 6,6%, что сравнимо с нашим результатом. Полученное нами значительное изменение объема в области одного или, возможно, двух ориентационных фазовых переходов коррелирует с установленной в работах [15,20–21] теплотой перехода  $2256 \text{ Дж/моль}$ , которая почти в четыре раза превосходит теплоту плавления  $\Delta H_{tr} = (582 \pm 2) \text{ Дж/моль}$  [15]. Отметим, что, согласно полученным результатам, общее изменение объема решетки этана в интервале 5–90 К составляет  $5,11 \text{ см}^3/\text{моль}$  или 12,5 %, причем большая часть этого изменения приходится на фазовый переход. На базе данных о фазовой  $P-T_C$  диаграмме [2] и теплоте фазового превращения [15] нами проведена оценка скачка объема на I–III переходе по уравнению Клапейрона–Клаузиуса. Получена величина  $\Delta V = 2,61 \text{ см}^3/\text{моль}$  или 6,1%, которая удовлетворительно согласуется со скачком, наблюдаемым в наших и [9,10] структурных измерениях.

Полученные температурные зависимости параметров и объема решетки позволили определить коэффициенты линейного  $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$  и объемного  $\beta$  теплового расширения низкотемпературной моноклинной фазы этана  $C_2H_6$  почти во всей области ее существования (см. табл. 1 и рис. 5). Видно, что тепловое расширение и его анизотропия заметно возрастают при приближении к точке фазового перехода. Максимальное различие линейных коэффициентов расширения наблюдается в плоскости моноклинности  $ac$ , где  $\alpha_a > \alpha_c$  более чем в 3,5 раза. В перпендикулярном плоскости  $ac$  направлении расширение имеет меньшие значения и  $\alpha_b$  больше  $\alpha_c$  примерно в 2,7 раза. Наиболее интенсивное нарастание коэффициентов теплового расширения этана происходит при температурах выше 50 К. Аналогичное поведение в этой области температур наблюдается и для теплоемкости [1]. Это может быть

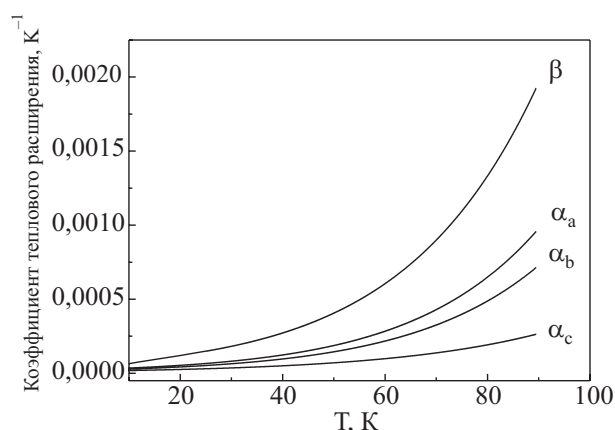


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов линейного  $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$  и объемного  $\beta$  теплового расширения низкотемпературной моноклинной фазы этана  $C_2H_6$ .

связано с интенсификацией процессов растормаживания вращения вокруг С–С оси и увеличения амплитуды и частоты либраций молекул относительно осей 2-го порядка.

Полученные нами результаты по тепловому расширению и литературные данные о теплоемкости при постоянном давлении  $C_P$  [1] и изотермической сжимаемости  $\chi_T$  при 77 К [14] позволили определить теплоемкость этана при постоянном объеме  $C_V$ . На рис. 6 приведены температурные зависимости изобарной и изохорной теплоемкостей этана, а также температурная зависимость разности  $C_P - C_V$ . Как и в случае теплового расширения этана, с приближением к температуре фазового перехода нарастает отклонение теплоемкости от регулярной части. Причем разность  $C_P - C_V$  становится заметной величиной при температурах выше 50 К и интенсивно нарастает с приближением к температуре перехода (рис. 6). К сожалению, из-за отсутствия данных о температуре Дебая мы не смогли провести полный анализ теплоемкости, выделить и проанализировать вклад  $C_{Vrot}$ , определяемый вращательным движением и процессами разориентации молекул.

Полученные в работе данные позволили оценить значения постоянной Грюнрайзена  $\gamma$  для низкотемпературной фазы этана. Оказалось, что при низких температурах  $\gamma$  сначала уменьшается от 5,3 при 15 К до 1,6 при 40 К, а при дальнейшем повышении температуры медленно увеличивается до 5,8 при  $T = 84$  К (рис. 7). Нами проведено сравнение температурных зависимостей коэффициентов Грюнрайзена этана и ранее исследованных типичных представителей групп кристаллов, образованных «глобулярными» и линейными молекулами типа силана [24] и азота [25]. В результате получено почти полное качественное соответствие

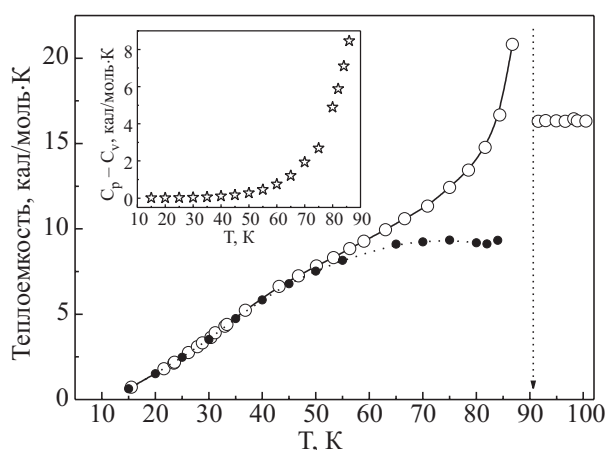


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости этана при постоянном давлении  $C_P$  (○) и постоянном объеме  $C_V$  (●), а также разности  $C_P - C_V$  (вставка).

$\gamma(T)$  этих веществ (рис. 7). Более того, можно говорить даже о количественном согласии. В значительном низкотемпературном интервале коэффициенты Грюнрайзена  $C_2H_6$ ,  $SiH_4$  и  $N_2$  почти постоянны и близки к 2, а с приближением к температуре ориентационного фазового перехода монотонно повышаются до значений в 1,5–3 раза больших. Отметим, что наблюдаемое для этана температурное поведение  $\gamma$  характерно также для ориентационно упорядоченных фаз большинства других простейших молекулярных кристаллов [26].

### Заключение

Проведены рентгеновские исследования поликристаллического этана в широкой области твердого состояния (5–90 К). Подтверждены выводы предыдущих исследований о том, что низкотемпературная фаза III имеет моноклинную, а высокотемпературная фаза I — ОЦК структуры. Впервые получены прямые структурные свидетельства существования еще одной твердой промежуточной фазы II. Показано, что она имеет орторомбическую ячейку с параметрами  $a = 4,289 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,660 \text{ \AA}$  и  $c = 5,865 \text{ \AA}$ . Определена величина скачка объема  $\Delta V$  на фазовом III–II переходе, равная  $0,21 \text{ см}^3/\text{моль}$  или 0,5 %. Высказано предположение, что промежуточная орторомбическая фаза II является метастабильной. В пользу этого свидетельствует невозпроизведение фазы II в режимах нагрева и охлаждения, а также ее отсутствие в галогеноэтанах, например в гексафторэтано [27,28].

Согласно полученным в настоящей работе данным, изменение объема в интервале температур 89,5–90 К, включающем оба фазовых перехода, оказалось равным  $3,05 \text{ см}^3/\text{моль}$  или 7,1%. Полученная величина удовлетворительно согласуется с проведенной нами оценкой скачка объема на I–III переходе по уравнению

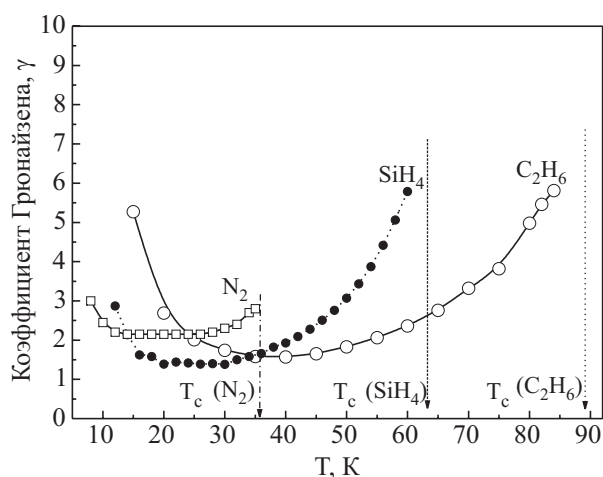


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента Грюнрайзена низкотемпературных фаз этана  $C_2H_6$  (○), силана  $SiH_4$  (●) [24] и азота  $N_2$  [25].

Клапейрона–Клаузиуса. Получено значение  $\Delta V = 2,61 \text{ см}^3/\text{моль}$  или 6,1%. Исследованы температурные зависимости параметров и объема решетки низкотемпературной моноклинной фазы. Определены коэффициенты линейного и объемного теплового расширений. Обнаружена существенная анизотропия расширения в плоскости моноклинности  $ac$ , значительно возрастающая при приближении к температуре фазового перехода.

На основе полученных результатов по объемному тепловому расширению и литературных данных о теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  и изотермической сжимаемости  $\chi_T$  при 77 К рассчитаны теплоемкость этана при постоянном объеме  $C_V$ , постоянная Грюнайзена  $\gamma$  и определена разность  $C_p - C_V$ . Последняя сильно увеличивается при температурах выше 50 К, что обусловлено активацией торсионного и либрационного вращательного движений молекул  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Из сравнения температурного изменения термодинамических характеристик этана с аналогичными зависимостями для других простых молекулярных кристаллов, образованных глобулярными и линейными молекулами, следует, что ориентационное разупорядочение, приводящее в итоге к фазовому переходу, происходит по близкому для этих веществ сценарию.

1. R.K. Witt and J.D. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 273 (1937).
2. D.S. Webster and J.R. Hoch, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 2663 (1971).
3. D.F. Eggers, *J. Phys. Chem.* **79**, 2116 (1975).
4. G.C. Straty and R. Tsumura, *J. Chem. Phys.* **64**, 859 (1976).
5. P.L. Gevens and W.D. McCormick, *J. Chem. Phys.* **67**, 1150 (1977).
6. W. Wahl, *Z. Phys. Chem.* **88**, 133 (1914).
7. H. Mark and E. Pohland, *Z. Kristallogr.* **62**, 103 (1925).
8. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*: New York: Interscience **5**, 225 (1966).
9. Gerard J.H. van Nes and A. Vos, *Acta Cryst.* **B34**, 1947 (1978).
10. J.P. Amoureux, M. Foulon, M. Muller, and M. Bec, *Acta Crystallogr.* **B42**, 78 (1986).
11. K.A. Strong and R.M. Brugger, *J. Chem. Phys.* **47**, 421 (1967).
12. E. Hirota, S. Saito, and J. Endo *J. Chem. Phys.* **71**, 1183 (1979).
13. R.M. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **16**, 207 (1983).
14. J.W. Stewart and R.I. LaRock, *J. Chem. Phys.* **18**, 425 (1958).
15. F. Pavese, *J. Chem. Thermodynamics* **10**, 369 (1978).
16. A.W.M. Braam and A. Vos, *Acta Crystallogr.* **B36**, 2688 (1980).
17. M.H.M. Schutte, K.O. Prins, and N.J. Trappeniers, *Physica* **B153**, 7 (1988).
18. D.F. Eggers, *J. Phys. Chem.* **79**, 2116 (1975).
19. G.C. Straty and R.J. Tsumura, *J. Phys. Chem.* **64**, 859 (1976).
20. T. Atake and H. Chihara, *Chem. Lett.* **5**, 683 (1976).

21. H.M. Roder, *J. Phys. Chem.* **65**, 1371 (1976).
22. M.G. Wisnowski, D.F. Eggers, L.R. Frederickson, and J.C. Decius, *J. Chem. Phys.* **79**, 3513 (1983).
23. В.А. Константинов, В.П. Ревякин, В.В. Саган, *ФНТ* **32**, 905 (2006).
24. Н.Н. Гальцов, Н.А. Клименко, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **34**, 293 (2008).
25. И.Н. Крупский, А.И. Прохвятилов, А.И. Эренбург, *ФНТ* **1**, 359 (1975).
26. *Криоокристаллы* (под ред. Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько), Наукова Думка, Киев (1983).
27. E.L. Pace and J.G. Aston, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 508 (1948).
28. S.X. Zeng, R.O. Simmons, D.N. Timms, and A.C. Evans, *J. Chem. Phys.* **110**, 1650 (1999).

### Structure, phase transitions and thermal expansion of $\text{C}_2\text{H}_6$

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

X-ray investigations of polycrystalline ethane are carried out in the temperature range 6–90 K. The previously suggested monoclinic structure of orientation ordered low-temperature phase III and the existence of orthorhombic II and cubic I bcc phases near the melting temperature are corroborated by the experiments. It is shown that intermediate phase II has a cell with parameters  $a = 4.289^\circ$ ,  $b = 5.660^\circ$  and  $c = 5.865^\circ$ . The abrupt change in volume at phase III-II transition is determined to be  $\Delta V = 0.21 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (0.5%). Irreproducibility of II phase on heating and cooling makes it possible to suggest that it is metastable. The change in volume under *monoclinic-bcc* phase transition in the temperature range 89.5–90 K may be as great as  $\Delta V = 3.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$  or 7.1%. The temperature dependences of parameters and volume of low temperature monoclinic phase III were investigated for the first time. The coefficients of linear and volume thermal expansion are determined. An anisotropy of the linear heat expansion in the monoclinic plane  $ac$  is observed. It increases considerably with approaching the phase transition temperature. The heat capacity at constant volume  $C_V$ , the Grunaizen constant and the difference  $C_p - C_V$  are estimated. It is shown that at temperatures above 50 K  $C_p - C_V$  grows markedly due to enhancement of molecular rotation.

PACS: 61.50.Ah Theory of crystal structure, crystal symmetry; calculations and modeling; 68.18.Jk Phase transitions in liquid thin films.

Keywords: crystal structure, phase transition, thermal expansion, x-ray diffraction, solid ethane  $\text{C}_2\text{H}_6$ .