

# Влияние $\gamma$ -облучения на термохромный фазовый переход в кристалле $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ (по данным измерений теплоемкости)

© А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2004 г.)

Методом адиабатической калориметрии в интервале температур 90–330 К проведены измерения теплоемкости необлученного и облученного  $\gamma$ -квантами дозой  $10^7$  R кристаллов  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ . На кривой температурной зависимости  $C_p(T)$  в области термохромного фазового перехода (ФП) при  $T = 322.7$  К обнаружена аномалия в виде максимума. По сглаженным экспериментальным значениям теплоемкости рассчитаны изменения термодинамических функций. Определены изменения энтропии и энтальпии термохромного ФП:  $\Delta S = 42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = 13\,653 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  и  $\Delta S = 39 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = 12\,120 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  для необлученного и облученного кристаллов соответственно. Показано, что облучение кристалла  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$   $\gamma$ -квантами дозой  $10^7$  R приводит к смещению температуры ФП в область низких температур на  $\Delta T \approx 1.7$  К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф04-005).

## 1. Введение

Соединения  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  принадлежат к большому семейству кристаллов  $A_2BX_4$ , характерной особенностью которых является наличие у большинства из них последовательности температурных фазовых переходов (ФП). Структура различных фаз таких кристаллов определяется балансом водородных связей между структурными составляющими: молекулярными катионами и металл-галогенными комплексами. В связи с этим параметры ФП в таких кристаллах очень чувствительны к внешним воздействиям различного рода, в том числе и к  $\gamma$ -облучению.

Соединения группы  $A_2BCl_4$  (где  $A = (C_2H_5)_2NH_2$ ,  $B = Co, Cu$ ) являются новым классом термохромных материалов, которые, как известно, могут использоваться в оптоэлектронике для различных целей. В кристалле  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  наблюдается термохромный ФП при  $T = 323$  К, в результате которого кристалл при росте температуры изменяет цвет с зеленого на желтый [1]. Природа этого явления относительно мало изучена. Однако следует отметить, что в данном случае определяющую роль в проявлении термохромного эффекта играют водородные связи, которые обуславливают деформацию структурных элементов в кристаллической решетке. В [1,2] на основании исследований природы ФП в  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  показано, что причиной термохромного перехода в этом кристалле является изменение геометрии координационного окружения иона  $Cu^{2+}$  с плоскостной на тетраэдрическую, что и проявляется в изменении спектров поглощения.

В связи с тем, что этот достаточно интересный кристалл практически не исследован (имеется только несколько статей), представляло интерес измерить его теплоемкость в области низких температур, вклю-

чая температурную область ФП, и изучить влияние  $\gamma$ -облучения на параметры этого ФП.

## 2. Методика эксперимента

Кристаллы  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  выращивались из водного раствора солей  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  и  $[(C_2H_5)_2NH_2]Cl$ , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при температуре  $T \approx 300$  К. В результате через 3–4 недели выросли объемные кристаллы зеленого цвета размером  $\sim 10 \times 6 \times 3$  мм.

Измерение теплоемкости проводилось в интервале температур 90–330 К на установке с автоматическим регулированием температуры в вакуумном адиабатическом калориметре с дискретным вводом тепла через интервалы 1–1.5 К. Образец массой 5.8233 г помещался в калориметр объемом  $10 \text{ cm}^3$ , который запаивался в атмосфере гелия.

В области ФП измерения проводились через интервалы температур 0.2–0.5 К. Образец нагревался со скоростью 0.07–0.10 К/мин. Погрешность измерения теплоемкости, оцененная по образцовой мере из кварца марки КВ, не превышала 0.3% в исследуемом интервале температур. В области ФП погрешность измерения была выше в связи с тем, что тепловое равновесие устанавливалось через 2.5–4 h, в то время как и выше, и ниже температуры ФП время установления равновесия составляло 7–10 min. Экспериментальные значения теплоемкости обрабатывались по методу наименьших квадратов с использованием полинома третьей степени.

Облучение образца проводилось при комнатной температуре на  $\gamma$ -установке от источника  $Co^{60}$  с мощностью дозы в зоне облучения  $\sim 80$  R/s.

### 3. Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты измерения теплоемкости необлученного образца кристалла  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ . Видно, что на кривой температурной зависимости  $C_p(T)$  при температуре  $T = 322.7$  К наблюдается ярко выраженная аномалия в виде достаточно большого симметричного максимума. Следует отметить, что резкая форма аномалии теплоемкости, а также увеличение времени установления теплового равновесия в области температуры ФП при проведении эксперимента указывают на то, что ФП при  $T = 322.7$  К является переходом первого рода. Для того чтобы точки не сливались, при построении кривой  $C_p(T)$  приводились не все экспериментальные значения теплоемкости. Температура ФП в кристалле  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ , определенная нами, практически совпадает с величиной  $T = 323$  К, приведенной в [1], и несколько больше значения  $T = 311$  К, полученного из оптических измерений [2].

Методом численного интегрирования определены изменения энтропии и энтальпии данного ФП, которые равны  $\Delta S = 42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = 13\,653 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  соответственно. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним изменения термодинамических функций (энтропии  $S$ , энтальпии  $H$  и свободной энергии Гиббса  $\Phi$ ) для кристалла  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  приведены в таблице.

Обращают на себя внимание большие значения изменений термодинамических функций  $\Delta S$  и  $\Delta H$ . Как отмечено в [1], это связано с тем, что в результате ФП в кристалле происходит не только разупорядочение отдельных комплексов, но и радикальная структурная перестройка кристаллической решетки.

Наши экспериментальные значения термодинамических величин  $\Delta S = 42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = 13\,653 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  для ФП при  $T = 322.7$  К в кристалле

Сглаженные значения теплоемкости и изменения термодинамических функций  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$

$T, \text{K}$	$C_p(T)$	$S(T) - S(80 \text{ K})$	$\Phi(T) - \Phi(80 \text{ K})$	$H(T) - H(80 \text{ K})$ ,
	J/(K · mol)			J/mol
80	199.7	0.000	0.000	0.0
100	221.5	47.11	10.8	4212
120	243.5	89.54	25.8	8860
140	265.1	128.7	4.6	13 944
160	286.9	165.6	60.1	19 464
180	308.7	200.7	77.9	25 420
200	330.5	234.4	95.7	31 812
220	352.3	266.9	113	38 640
240	374.1	298.5	130	45 904
260	395.9	329.3	148	53 604
280	417.7	359.5	165	61 740
300	439.5	389.0	182	70 312

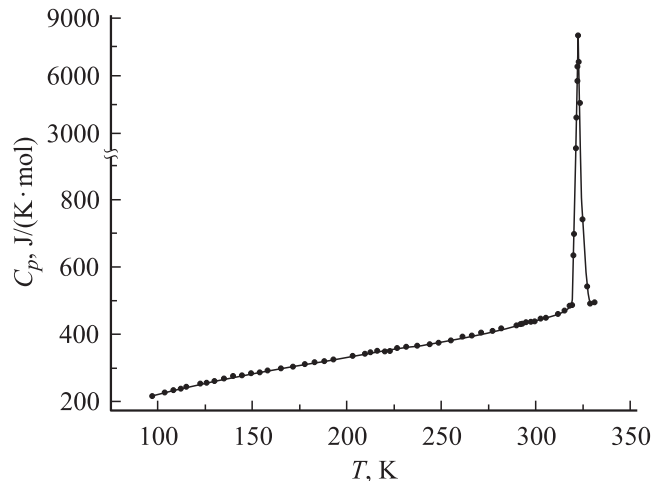


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ .

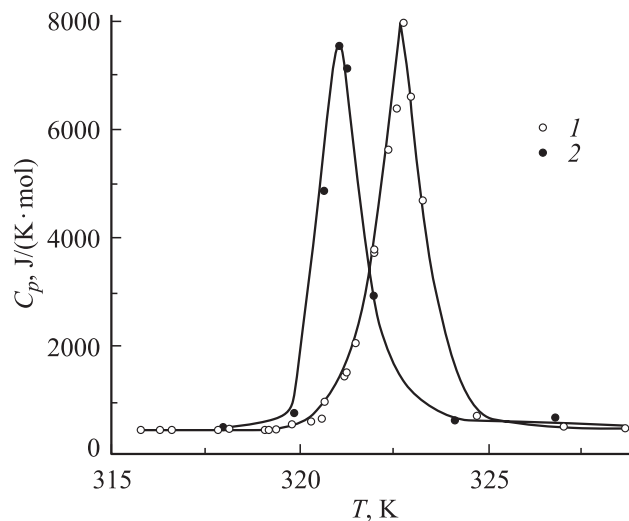


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости необлученного (1) и облученного дозой  $10^7 \text{ R}$  (2) кристаллов  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  в области термохромного фазового перехода.

$[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  согласуются с результатами измерений разностей термодинамических функций  $\Delta S = 45(3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = 14.6(9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , определенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии [1].

На рис. 2 приведены температурные зависимости теплоемкости в области фазового перехода для необлученного и подвергнутого облучению  $\gamma$ -квантами дозой  $10^7 \text{ R}$  кристаллов  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ . Из этого рисунка видно, что под влиянием  $\gamma$ -облучения аномалия на кривой  $C_p(T)$  при  $T = 322.7$  К сдвигается в сторону низких температур на  $\Delta T \approx 1.7$  К. Рассчитанные значения изменений энтропии и энтальпии ФП при  $T' = 321.0$  К для облученного образца кристал-

ла  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  равны  $\Delta S = 39 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ,  $\Delta H = 12120 J \cdot mol^{-1}$ . При облучении образцов кристалла  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  происходит разрыв водородных связей. При нагревании облученных образцов  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  наряду с ростом термических движений ионов и присутствием разорванных водородных связей происходит перестройка кристаллической структуры. В результате такой перестройки высокотемпературная фаза стабилизируется при температуре  $T' = 321.0 K$ , более низкой, чем температура термохромного ФП для необлученного образца. Таким образом, видно, что термохромный ФП в кристаллах  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  чувствителен к ионизирующему излучению. Аналогичные результаты получены в [2], где проводились исследования спектров поглощения необлученных образцов  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ , а также облученных с использованием изотопов  $Co^{60}$  и  $Ra^{226}$ . Как показано в [2], сдвиг температуры ФП в  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  под действием малых доз облучения является обратимым. Учитывая наличие ярко выраженного термохромного эффекта и высокую чувствительность температуры термохромного ФП к излучениям, можно полагать, что эти материалы могут быть использованы в качестве элементов в датчиках ионизирующего излучения.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Куриловичу за помощь при облучении образцов.

## Список литературы

- [1] D.R. Bloomguist, M.R. Pressprich, R.D. Willet. J. Am. Chem. Soc. **110**, 7391 (1988).
- [2] В.Б. Капустянык, Ю.М. Корчак. ЖПС **67**, 6, 759 (2000).