

**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Д 64

14-88-259

В.К.Долганов*, В.Г.Симкин, П.Пахер, Д.Тёрек

**СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ДЕЙТЕРОИЗОТОПОМЕРАХ ЭВБА**

*Институт физики твердого тела АН СССР, Черноголовка

1988

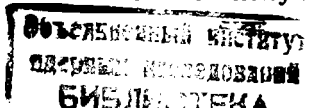
ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие необычных твердотельных структур и фазовых переходов между ними привлекает все больший интерес экспериментаторов к исследованию мезогенных веществ при низких температурах. Многообразие используемых методов исследования позволило получить большой экспериментальный материал для упорядоченных и неупорядоченных твердотельных фаз жидкокристаллических веществ¹⁻⁵. Однако из-за сложности строения молекул и их взаимного расположения в твердых фазах многое в структуре и динамике остается до настоящего времени непонятным. Использование дейтерированных жидкокристаллических веществ существенно расширяет экспериментальные возможности исследований динамики фононного и нефононного типа, структуры молекул и их фрагментов.

Многообразие фазовых переходов, наблюдающееся в твердом состоянии недеитерированных соединений, чувствительность фазовых переходов к предыстории образцов требуют тщательного исследования фазовых переходов и в дейтерированных соединениях. Методом дифракции нейтронов ранее были исследованы быстро замороженные упорядоченные и неупорядоченные фазы дейтероизотопомеров метоксибензилиден-бутиланилина (МББА)⁶ и было обнаружено значительное различие дифрактограмм этих фаз. Ближайший гомолог МББА — недеитерированный этоксибензилиден-бутиланилин (ЭББА) — исследовался в твердом состоянии, получаемом при различных скоростях охлаждения из нематической фазы⁷. Исследованию особенностей фазовых переходов у дейтерированных образцов ЭББА методом дифракции нейтронов и комбинационного рассеяния света посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерение дифракции нейтронов проведено на спектрометре КОРА реактора ИБР-2⁸. Спектрометр работал в дифракционном режиме по методу времени пролета. Рассеянные на образце нейтроны регистрировались тремя ³He детекторами, расположенными под углами $2\theta = 19,4^\circ; 24,3^\circ; 27,6^\circ$, что позволяло получить лучшее разрешение



при различных величинах переданных импульсов. Измерения проведены в интервале переданных импульсов $3 \div 25 \text{ нм}^{-1}$ с разрешением $\Delta Q/Q < 0,03$. Образцы ($\sim 1 \text{ гр.}$) помещались в герметичный тонкостенный алюминиевый цилиндрический контейнер высотой 55 мм и диаметром 12 мм. Для уменьшения толщины образца в контейнер коаксиально вставлялся герметичный тонкостенный алюминиевый цилиндр диаметром 11 мм. Конструкция используемого в измерениях криостата позволяла проводить структурные и спектральные исследования в интервале температур 80-310 К. Температура образцов контролировалась термопарой, расположенной непосредственно в контейнере с исследуемым веществом. Медленное охлаждение образцов из нематической фазы осуществлялось со скоростью $0,1 \div 0,7^\circ/\text{мин}$. Визуальное наблюдение на экране графического дисплея дифракционной картины при изменении температуры позволяло фиксировать возникновение новой фазы при фазовом переходе и определять температуру перехода. Градиент температуры по длине образца, контролируемый с помощью дифференциальной термопары, не превышал $0,2^\circ$. Быстрое охлаждение образцов достигалось помещением алюминиевого контейнера в ванну с жидким азотом. Изменение температуры образца со временем в этом случае показано на рис.1. В районе 270 К скорость охлаждения составляла $\sim 300^\circ/\text{мин}$.

Спектры комбинационного рассеяния света измерены на спектрометре ДФС-24 с использованием аргонового лазера ПЛА-120-1 ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$). Измерения спектров проведены при температуре 80 К в области частот $20 \div 280 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $\sim 1 \text{ см}^{-1}$.

Исследованы четыре изотомера ЭББА: D_0 — недеитерированный, D_8 — атомы водорода в бензольных кольцах молекулы замещены на дейтерий, D_{14} — атомы водорода в концевых группах молекулы замещены на дейтерий, D_{22} — атомы водорода бензольных колец и концевых групп замещены на дейтерий.

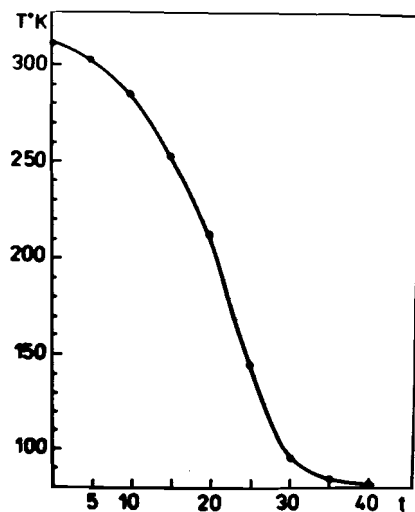


Рис.1. Изменение температуры при быстром охлаждении образца (время t в секундах).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2 и 3 приведены нейтронограммы и спектры комбинационного рассеяния твердотельных структур, образующихся при быстром охлаждении нематической фазы ЭББА. Наличие на дифрактограммах ЭББА характерного интенсивного двойного пика в области $Q \sim 15 \text{ нм}^{-1}$, подобие спектров комбинационного рассеяния указывает на то, что у всех изотопомеров получена одна и та же фаза, обозначенная в работе ¹⁷ C_1 . Дифрактограммы образцов D_8 и D_{22} в этой фазе отличаются от образца D_0 существенным увеличением интенсивности в области $Q = 19 \div 23 \text{ нм}^{-1}$, а для образцов D_8 и D_{14} — появлением высокоинтенсивных пиков при малых переданных импульсах $Q < 10 \text{ нм}^{-1}$. Переход из переохлажденной нематической в кристаллическую C_1 -фазу происходит при $T \sim 270 \text{ К}$. Качественно отличное поведение наблюдается при охлаждении с теми же скоростями ($\sim 300^\circ/\text{мин}$) нематической фазы изотопомеров ближайшего гомолога ЭББА жидкого кристалла МББА ¹²⁻⁶. Быстрое охлаждение МББА при-

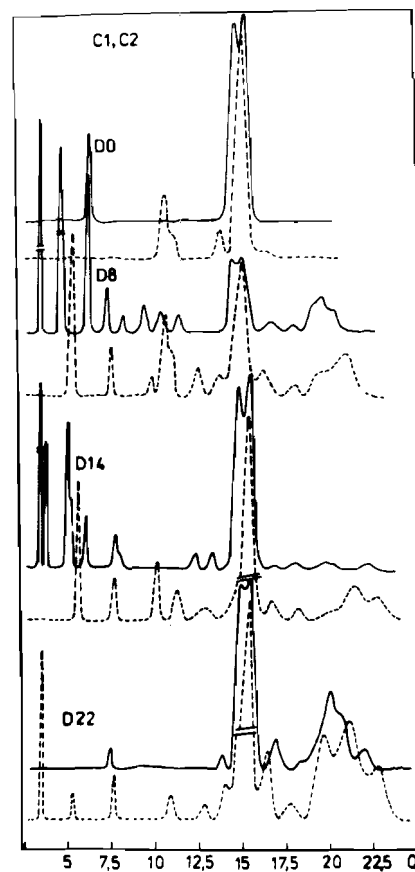


Рис.2. Дифрактограммы фаз C_1 и C_2 (пунктир) для образцов ЭББА — D_0, D_8, D_{14} и D_{22} (Q в нм^{-1}).

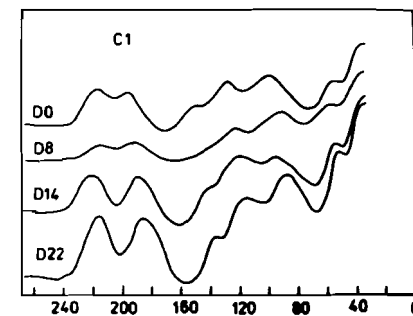
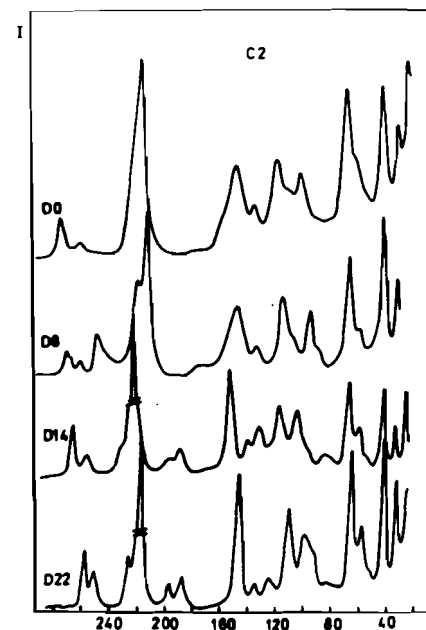


Рис.3. Спектры комбинационного рассеяния света от C_1 -фазы при 80 К (по оси абсцисс — частота в см^{-1}).

водит к образованию аморфной структуры (стеклообразного нематика), при этом переход в твердое состояние происходит при существенно более низкой температуре ~ 205 К. Возможность сильного переохлаждения и образование аморфного состояния определяются в первую очередь вязкостью вещества и ближним молекулярным порядком. Несмотря на схожесть молекулярного строения, размеры областей ближнего порядка в нематической фазе ЭББА и МББА заметно отличаются. В плоскости, перпендикулярной директору жидкого кристалла, корреляционная длина (эффективное расстояние, на которое простирается молекулярный порядок) для обоих веществ составляет $\sim 5 \div 6$ молекулярных диаметров¹⁹. Трансляционное упорядочение вдоль локального директора в МББА практически отсутствует: корреляционная длина в этом направлении (L_z) составляет лишь $1,5 \div 2$ ¹⁹ молекулярные длины (l). Для нематической фазы ЭББА отношение существенно больше $\sim 3 \div 6$, причем интенсивность меридионального рефлекса, характеризующая послойное молекулярное упорядочение, растет с понижением температуры¹⁹. Такое поведение характерно для нематической фазы веществ, обладающих смектической фазой, которая имеется у высших гомологов оснований Шиффа. Вязкости жидких кристаллов МББА и ЭББА также существенно отличаются: вблизи температуры перехода нематик — изотропная жидкость $\eta = 6$ сП (ЭББА), $\eta = 16$ сП (МББА)¹¹⁰. Тенденция к образованию смектического порядка, меньшая вязкость, по-видимому, препятствуют существенному переохлаждению ЭББА и переходу его в стеклообразный нематик при скоростях охлаждения, которые приводят к аморфизации МББА. Для всех изотопмеров ЭББА фаза C_1 может быть получена и при сравнительно медленных скоростях охлаждения ($\sim 0,1 \div 0,7^\circ/\text{мин}$), что говорит об определяющем влиянии ближнего порядка в нематической фазе на тип твердотельной структуры, образующейся из жидкокристаллического состояния ЭББА.

На рис.2 и 4 показаны результаты измерений дифракции и спектров комбинационного рассеяния кристаллической фазы ЭББА, образующейся из C_1 при ее нагреве. Фазовый переход $C_1 \rightarrow C_2$ размыт, и при нагреве со скоростью $\sim 0,25^\circ/\text{мин}$ лежит в области $230 \div 255$ К, несколько отличаясь в пределах этого интервала температур для различных изотопмеров ЭББА. Фаза C_2 сохраняется после ее получения при понижении температуры до 80 К. Дифракция в области $Q \sim 15$ нм (рис.2) и спектры комбинационного рассеяния межмолекулярных и низкочастотных внутримолекулярных колебаний (рис.4) практически идентичны. Незначительные смещения фононных пиков для веществ различной степени дейтерирования связаны с изменением массы молекул ЭББА и не изменяют общую структуру спектра. Для всех изотопмеров ЭББА

Рис.4. Спектры комбинационного рассеяния света от C_2 -фазы при 80 К (по оси абсцисс — частота в см^{-1}).



фазовый переход $C_1 \rightarrow C_2$ сопровождается упорядочением структуры. В фазе C_2 уже нет существенных нарушений кристаллического порядка на размерах, сравнимых с длиной волны света, которые в C_1 -фазе приводят к нарушению пространственной когерентности фононов и размытости спектра комбинационного рассеяния (рис.3).

Нагрев образцов выше 260 К приводит к перестройкам дифрактограмм (рис.5) и спектров комбинационного рассеяния (рис.6). Фазовые превращения происходят с существенно меньшей скоростью по сравнению с переходом $C_1 \rightarrow C_2$. Для ЭББА- D_{22} трансформация дифракционной картины (рис.7) при температуре 295 К заканчивается через 7 часов, нагрев образца до более высокой температуры не приводит к существенному увеличению скорости фазового превращения. Образующаяся кристаллическая фаза может быть, как и C_2 , охлаждена без фазового перехода до 80 К. Для недейтерированного ЭББА, как было установлено ранее¹⁷, возможны два типа переходов: $C_2 \rightarrow C_3$ и $C_2 \rightarrow C_4$, спектры комбинационного рассеяния этих фаз приведены на рис.6. Сопоставление структурных и спектральных данных для изотопмеров ЭББА (рис.5,6) показывает, что переход

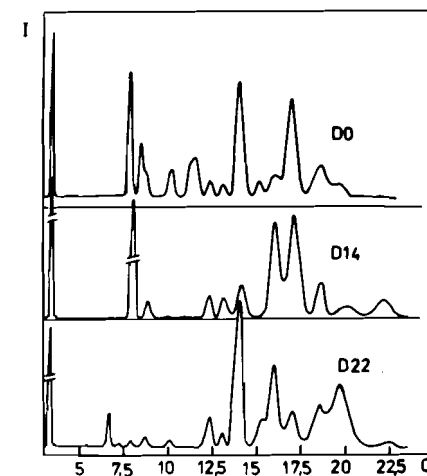


Рис.5. Дифрактограммы кристаллических состояний, образующихся из C_2 -фазы (Q в нм^{-1}).

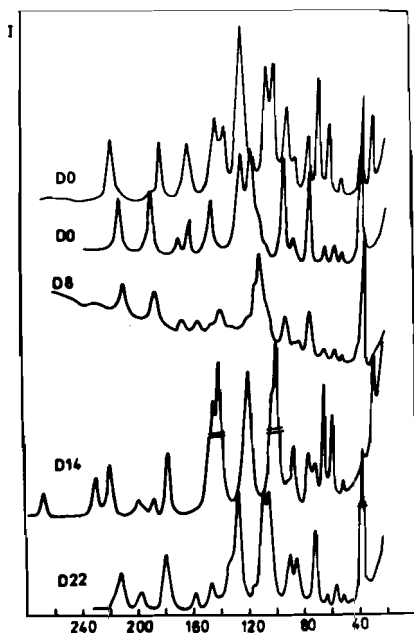


Рис.6. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллических состояний, образующихся из C_2 -фазы (по оси абсцисс – частота в $см^{-1}$).

из C_2 возможен и в другие кристаллические фазы. Наблюдаемый для этих фаз пик при малых $Q = 3,36 \text{ нм}^{-1}$ связан со структурными единицами $d = 1,87 \text{ нм}^{-1}$. Этот пик означает, что молекулы группируются в слои толщиной $1,87 \text{ нм}^{-1}$ подобно тому межплоскостному упорядочению, которое наблюдается в смектических фазах. Наличие дополнительных пиков при малых Q (рис.2) указывает на дополнительное упорядочение в плоскости, перпендикулярной длинным осям молекул.

Расчет положения и интенсивности дифракционных максимумов на основании структурных данных работы¹¹ для кристаллической фазы образца D_0 (рис.5) идентифицирует эту фазу с фазой, полученной на монокристаллическом образце ЭББА авторами этой работы.

В недеитерированном и дейтерированном МББА наблюдается фиксированная последовательность фазовых переходов при отогреве замороженного нематика¹⁶. Для всех изотопомеров ЭББА совпадает только первый этап структурной перестройки (переход $C_1 \rightarrow C_2$), последующие превращения могут приводить к образованию различных кристаллических состояний. Наличие нескольких близких по энергии минимумов в твердом состоянии ЭББА приводит к неоднозначности в переходах из C_2 -фазы, реализация конкретной структуры может зависеть от слабых возмущений, таких, как дейтерирование молекулы или наличие в веществе неконтролируемой примеси.

ВЫВОДЫ

В работе представлены измерения дифракции нейтронов и спектров комбинационного рассеяния света для различных фаз быстрозамороженных изотопомеров ЭББА. Установлено, что фаза C_1 образуется у всех изотопомеров как при быстром, так и при медленном охлаждении образца из нематической фазы. Переход в другие модификации, в отличие от МББА, происходит в довольно широком интервале температур, а порядок следования фаз может существенно зависеть от наличия примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чистяков И.Г., Вайнштейн В.К. Кристаллография, 1963, 8, с.570.
2. Долганов В.К. ФТТ, 1979, 21, с.2629.
3. Долганов В.К., Новомлинский Л.А., Шмытько И.М. ФТТ, 1982, 24, с.2605.
4. Гал М., и др. ФТТ, 1985, 27, с.3084.
5. Белушкин А.В. и др. Препринт ОИЯИ Р14-86-694, Дубна, 1986.
6. Долганов В.К. и др. Сообщение ОИЯИ Р14-85-486, Дубна, 1985.
7. Dolganov V.K. et al. Liquid Crystals, 1987, 2, p.73.
8. Архипов В.А. и др. В сб.: IV Международная школа по нейтронной физике. ОИЯИ, ДЗ,4-82-704, Дубна, 1982, с.277-291.
9. Leadbetter A.J., Richardson R.M., Colling C.N. J.Physique, 1975, 36, p.C1-37.
10. Kuss E. Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1978, 47, p.71.
11. Howard J. et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst. (Letters), 1980, 56, p.271-277.

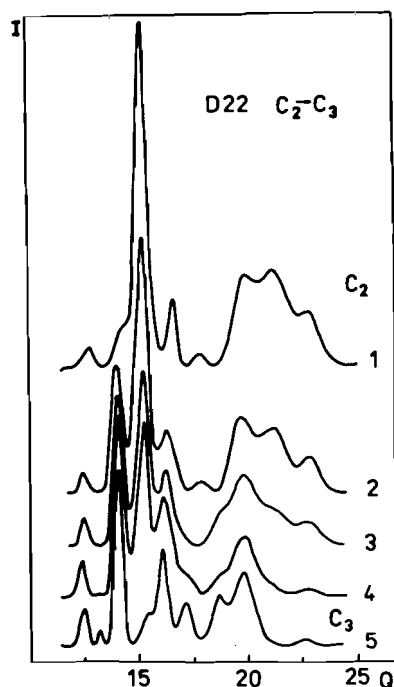


Рис.7. Дифрактограммы перехода C_2 -фазы в высокотемпературную кристаллическую модификацию ЭББА- D_{22} . Измерения проведены через 1 ч (1), 2 ч (2), 3 ч (3), 4 ч (4) и 7 ч (5) после нагрева образца до 295 К (Q в $нм^{-1}$).

Рукопись поступила в издательский отдел
21 апреля 1988 года.