

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-85-486

В.К.Долганов¹, Н.Н.Зацепина², Н.Кроо³, П.Пахер,
Л.Рошта³, В.Г.Симкин, Д.Терек, Е.Ф.Шека¹

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ДЕЙТЕРОИЗОТОПОМЕРАХ МББА

¹ ИФТТ АН СССР, Черноголовка

² Государственный институт прикладной химии,
Ленинград

³ ЦИФИ ВАН, Будапешт

1985

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время прилагаются значительные усилия для исследования аморфного состояния и сопутствующего ему полиморфизма в твердом состоянии аморфогенных веществ. Одной из центральных проблем является при этом установление связи между термоструктурными изменениями и организацией ближнего порядка. Большой интерес представляют в связи с этим органические соединения, для которых молекула - структурный элемент ближнего порядка. Вследствие этого становится возможным решение поставленной задачи на молекулярном уровне. Примером такого подхода могут служить исследования термоструктурных превращений в твердом N -/д-метоксибензилиден/- n -Н-бутиланилине /МББА/. В результате анализа спектров дифракции нейтронов и комбинационного рассеяния света было установлено ^{5/}, что в твердом состоянии МББА имеются две ветви структурных фаз. Первая ветвь, ветвь метастабильных модификаций /ВММ/, наблюдается при нагреве предварительно быстрозамороженного нематического жидкого кристалла. Образующаяся при этом фаза C_0 является основным состоянием аморфика. После его нагрева выше температуры глясо-перехода ~ 205 К начинается серия необратимых фазовых переходов, приводящих к образованию 4 фаз: двух "мезофаз" аморфного состояния / C_1 и C_2 / и двух кристаллических / C_3 и C_4 / . Медленная кристаллизация нематической фазы определяет вторую ветвь структурных фаз, ветвь равновесных модификаций /ВРМ/, состоящих из двух кристаллических фаз C_5 и C_6 . обратимо переходящих друг в друга при $T \sim 205$ К. Как было показано в работе ^{6/} многомодовый полиморфизм МББА связан с существованием этих двух ветвей, что приводит к реализации в области от 205 до 296 К нескольких твердых фаз в зависимости от истории термической обработки. Было установлено, что определенную роль в этом играет облегченность конформационных изменений в молекуле.

Ставя перед собой задачу исследования этого сложного явления, в настоящей работе мы осуществили серию экспериментов по воспроизведению и расширению данных работ ^{5,6/}. Целью этих экспериментов было:

- 1/ стандартизация условий термообработки образцов;
- 2/ установление влияния ориентирующего магнитного поля на протекание фазовых переходов и стабилизацию фаз;
- 3/ изучение изотопного эффекта в полиморфизме МББА как отражение изменений, происходящих в молекуле при дейтерировании;

4/ проверка экспериментальных возможностей спектрометра КОРА в работе на импульсном реакторе ИБР-2 в режиме дифракции нейтронов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Спектрометр

Измерения были проведены на спектрометре КОРА^{7/}, работавшем по методу времени пролета в дифракционном режиме. Схема эксперимента приведена на рис.1. Пучок тепловых нейтронов в месте расположения образца имеет размеры 40x8 мм². Рассеянные от образца нейтроны регистрируются тремя ³He -детекторами, расположенными на конце подвижной детекторной системы /5/ под углами $2\theta = 19^\circ, 23^\circ$ и 28° . Углы рассеяния были выбраны так, чтобы диапазон переданных импульсов $Q = 1,5 \pm 2 \text{ \AA}^{-1}$ ($Q = \frac{\lambda}{4 \pi \sin \theta}$), где λ - длина волны нейтрона/ соответствовал длинам волн, близким к максимуму падающего спектра. Область исследованных Q охватывала интервал от $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ до $2,5 \text{ \AA}^{-1}$ с разрешением $\Delta Q/Q < 0,03$. Коллимация падающего и рассеянного пучков составляла -30° . Поток нейтронов на образце при мощности реактора 1 МВт составлял $2,5 \cdot 10^7 \text{ н/см}^2 \cdot \text{с}$. Накопление данных осуществлялось многоцелевой автономной системой, изготовленной в стандарте КАМАК. Управление экспериментом проводилось вначале микро-ЭВМ ТРА-LC^{8/}, а затем мини-ЭВМ типа СМ-3. Обработка результатов измерений состояла в вычитании из накопленных нормированных данных фона, создаваемого криостатом с контейнером для образца, и последующим делением их на спектр рассеяния от ванадия, хорошо передающий форму падающего на образец спектра нейтронов.

2.2. Образцы

Образцы, исследованные в настоящей работе, помещались в алюминиевый контейнер, который представлял собой плоскую герметично уплотненную ампулу с размерами $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$. Для уменьшения толщины при исследовании протированного образца в ампулу была вставлена алюминиевая пластина толщиной 1 мм. Контейнер с образом размещался в термостате, обеспечивающем стабилизацию температуры с точностью $0,1^\circ$ в интервале 80-320 К. Термостат устанавливался на гониометре с дистанционным управлением для исследования ориентационных эффектов. Приготовление образцов, в основном, осуществлялось по методике, описанной в работе^{5/}. Нами исследованы четыре изотопомера /ИМ/ МББА: недейтерированый МББА-Д₀ и дейтерированные МББА-Д₈, -Д₁₂ и -Д₂₀. Структура и названия изотопомеров молекул приведены на рис.2.

Основное аморфное состояние МББА-Д₀ (С₀) достигалось быстрым охлаждением ($\sim 200^\circ/\text{мин}$) образца из изотропной либо немат-

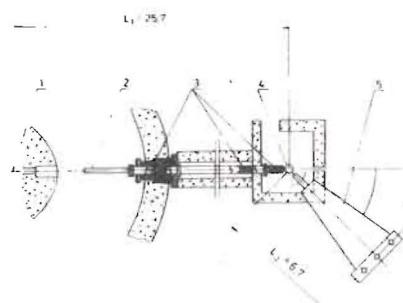


Рис.1. Схема экспериментальной установки КОРА. 1 - активная зона и замедлитель реактора; 2 - вакуумный нейtronовод; 3 - система коллиматоров; 4 - гониометр и терmostат с образцом; 5 - подвижная детекторная система; 6 - детекторы.

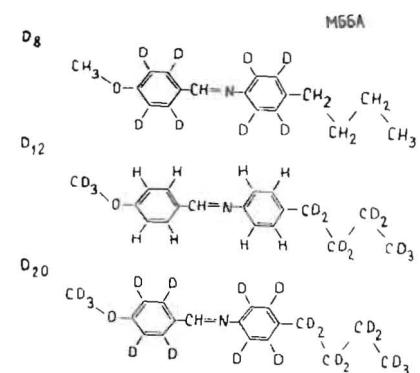


Рис.2. Структура изотопомеров МББА. N - /п -метоксибензилиден-2,3,5,6-Д₄/ - п -Н -бутиланилин-2,3,5,6-Д₄ /МББА-Д₈ /; N - /п -метокси-Д₃-бензилиден- /п -Н -бутил-Д₉-анилин /МББА-Д₁₂ /; N - /п -метокси-Д₃-бензилиден-2,3,5,6-Д₄ / - п -Н -бутил-Д₉-анилин-2,3,5,6-Д₄ /МББА-Д₂₀ /.

ческой жидкокристаллической фазы до температуры 80 К*. Частично упорядоченные фазы С₁ и С₂ и метастабильные кристаллические С₃ и С₄ ВММ получались в интервале 205-296 К при нагреве образца из фазы С₀. Так как фазовые переходы от С₁ до С₄ являются необратимыми, каждая из этих фаз сохраняется при охлаждении образца до температуры жидкого азота. Это дает возможность провести измерения этих фаз при $T = 80 \text{ K}$. Стабильные кристаллические фазы С₅ и С₆ ВРМ получались путем медленного охлаждения ($\sim 20^\circ/\text{ч}$) образца из нематической фазы. Кристаллизация жидкого кристалла происходила при $\sim 294 \text{ K}$, давая фазу С₆. При $T \sim 205 \text{ K}$ фаза С₆ обратимо переходила в фазу С₅. Появление и стабилизация всех фаз контролировалось по картине дифракции, выведенной на экран графического дисплея. Каждая фаза выдерживалась в течение 20-60 мин при существовании с целью полной стабилизации перед охлаждением до 80 К. Несмотря на большой некогерентный фон от образца МББА-Д₀, четкие дифракционные картины получены для всех фаз. Термограмма МББА-Д₀ представлена на рис.3. Термограммы остальных ИМ были исследованы аналогичным образом. Оказалось, что в области существования 7 твердых фаз МББА-Д₀ в каждом ИМ было обнаружено также 7 фаз, и между твердыми фазами ИМ можно установить однозначное соответствие. Температуры фазовых переходов и интервалы существования фаз исследованных

* Как показали недавние калориметрические исследования^{8/}, температура глясо-перехода МББА-Д₀ $\sim 205 \text{ K}$.

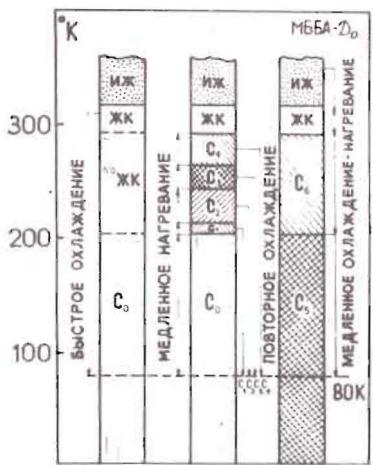


Рис.3. Термограмма фазовых состояний МББА-Д₀.

ИМ приведены в табл.1. Фазовые переходы всех веществ размыты, и точность определения температур, отвечающих границам областей существования, не превышает 3-5°.

Как видно из таблицы, температуры фазовых переходов, в основном, близки. Однако температурные интервалы областей существования фаз С₁ и С₂ уменьшаются в ряду ИМ МББА-Д₈, -Д₁₂ и Д₂₀. В противоположность этому температурные интервалы существования С₃ и С₄ увеличиваются.

Таблица 1

Температурные области существования фаз в твердых изотопомерах МББА

Фаза	Д ₀		Д ₈		Д ₁₂		Д ₂₀	
	область существования	ΔT						
С ₀	< 205		< 207		< 207		< 207	
С ₁	205-215	10	207-215	8	207-215	8	207-213	6
С ₂	215-245	30	215-238	23	215-226	II	213-226	I3
С ₃	245-265	20	238-255	I7	226-255	29	226-258	32
С ₄	265-294	29	255-294	39	255-295	39	258-294	36
С ₅	< 205		< 205		< 205		< 205	
С ₆	205-294	89	205-294	89	205-294	89	205-294	89

2.3. Результаты

На рис.4а показаны совокупности дифрактограмм семи твердых фаз МББА-Д₀, полученных в настоящей работе. Для сравнения на рис.4б приведены результаты, полученные ранее на трехосном

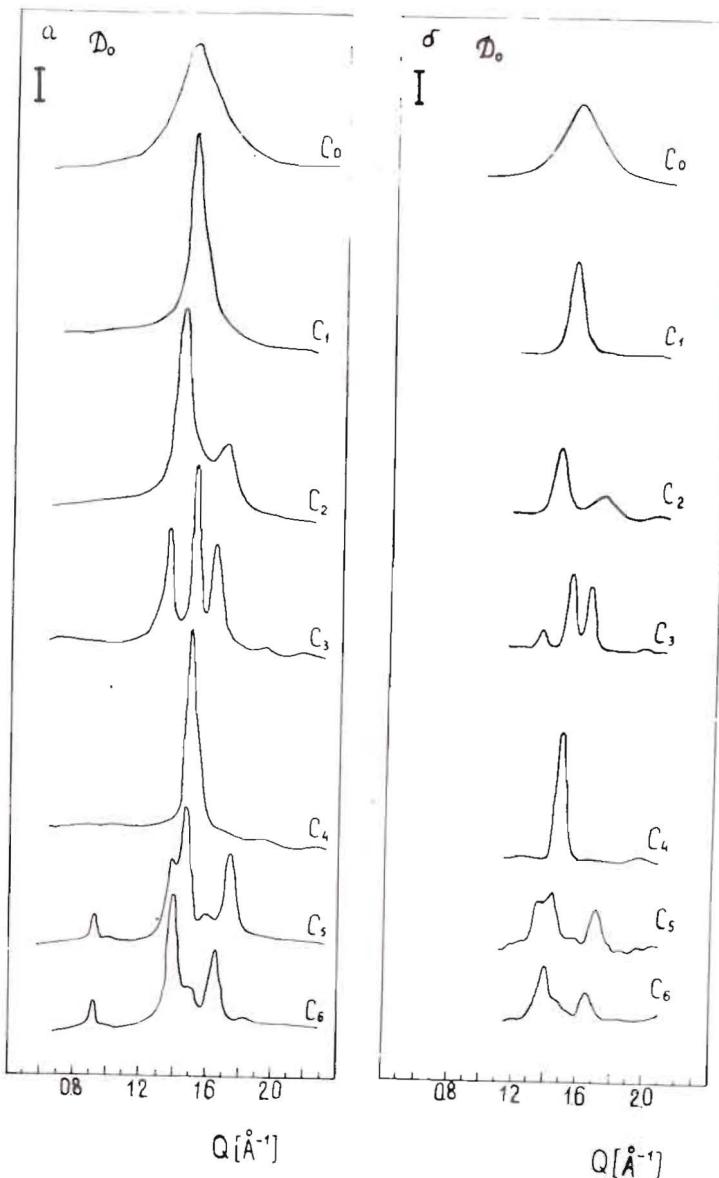


Рис.4. Дифрактограммы различных фаз МББА-Д₀. а/ Эксперимент КОРА, магнитное поле $H = 0$, $T = 80$ К. б/ Данные исследований на трехосном спектрометре ПИФИ ВАН /5,6/, $H = 7$ кЭ, $T = 80$ К.

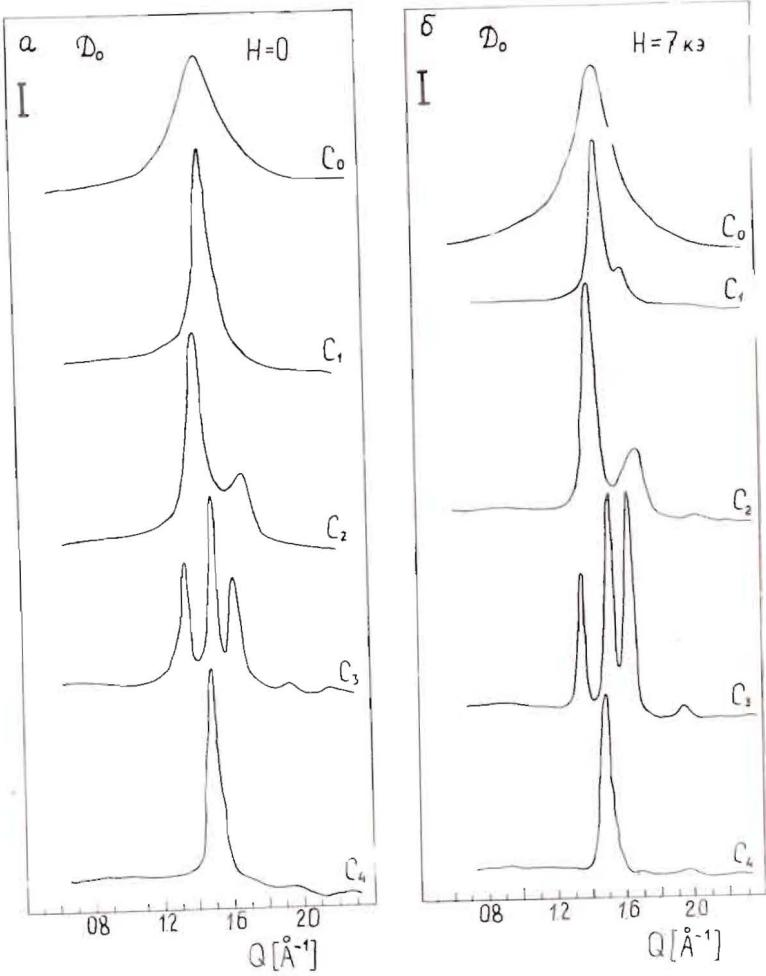


Рис.5. Дифрактограммы различных фаз МББА-Д₀, Т = 80 К.
а/ Н = 0; б/ Н = 7 кЭ.

спектрометре стационарного реактора ЦИФИ ВАН^{/5/}. Сравнение результатов показывает, что дифрактограммы обеих экспериментальных серий в основном совпадают. Различия в распределении интенсивностей на дифрактограммах фаз С₂ и С₃ связаны, как это будет видно из дальнейшего, с использованием ненулевого магнитного поля в эксперименте на реакторе ЦИФИ ВАН. Различия в структуре основных пиков дифрактограмм фаз С₅ и С₆ обусловлены различным разрешением использованных спектрометров. Таким образом, представленная серия результатов демонстрирует хоро-

шие экспериментальные возможности спектрометра КОР на реакторе ИБР-2 для дифракционных измерений со средней разрешающей способностью.

Известно, что для повышения интенсивности рассеянных от образца нейtronов и исследования ориентационных эффектов^{/5/} исходные жидкокристаллические образцы МББА помещаются в магнитное поле. Вопрос о влиянии магнитного поля на термоструктурные превращения в МББА исследован в настоящей работе в различных фазах МББА-Д₀. Результаты представлены на рис.5. Как видно из рисунка, приложение поля в 7 кЭ не меняет дифрактограммы фаз С₀, С₂ и С₄. Для фазы С₁ наблюдается некоторое сужение центрального пика, что позволяет выявить сопутствующий пик при $Q \approx 1,6 \text{ \AA}^{-1}$. В фазе С₃ приложение поля не изменяет числа пиков, но влияет на распределение интенсивности между ними. Влияние магнитного поля на фазы С₁ и С₃ исследовано также и для МББА-Д₈ /рис.6/. По-видимому, в этих фазах ориентационный порядок неустойчив и откликается на изменение ориентирующего магнитного поля.

Второй вопрос связан с влиянием исходной высокотемпературной фазы /имеется в виду жидкий кристалл /ЖК/ или изотропная жидкость /ИЖ// на исследуемый полиморфизм. При достигнутых в настоящей работе скоростях охлаждения в 200°/мин отличий в дифрактограммах МББА-Д₀ твердых фаз (С₀-С₄) ВММ при изменении начальной температуры образца от 296 К /ЖК/ до 320 К /ИЖ/ зафиксировать не удалось.

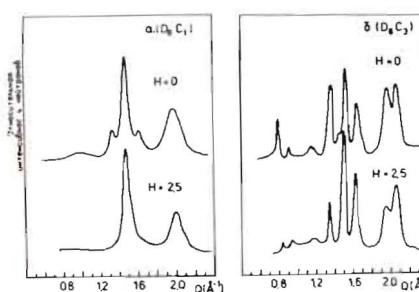


Рис.6. Дифрактограммы С₁ /а/ и С₃ /б/ фаз МББА-Д₈, Т = 80 К, Н = 2,5 кЭ.

Дифрактограммы полного набора структурных фаз ИМ МББА-Д₀ и -Д₈ представлены на рис.7. Сравнение приведенных данных показывает, что: 1/ все фазы, обнаруженные в МББА-Д₀, существуют и в МББА-Д₈; 2/ во всех фазах МББА-Д₈ в дополнение к дифрактограммам МББА-Д₀ наблюдается появление нового широкого пика со структурой выявленного /фазы С₃ и С₆/ или намечающегося /фаза С₄/ дублета в области $Q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$; 3/ в фазах С₂, С₃ и С₄ МББА-Д₈ возникает также новая структура в области $Q \approx 0,8 \text{ \AA}^{-1}$, в фазах С₅ и С₆ в этой области происходит усиление интенсивности при дейтерировании, и возникают пики при $Q \approx 1,1 \text{ \AA}^{-1}$.

Сопоставление дифрактограмм различных ИМ для каждой фазы ВММ проведено на рис.8-12. В табл.2 приведены положения пиков дифракции всех фаз исследованных ИМ в области Q от 0,3 до 2,5 \AA^{-1} . Как видно из рис.8-12 и из таблицы 2, приведенное выше сравнительное описание дифрактограмм ИМ МББА-Д₀ и -Д₈ может быть в значительной степени распространено и на ИМ МББА-Д₁₂ и -Д₂₀. В то же время, дифрактограммы от МББА-Д₁₂ отличаются

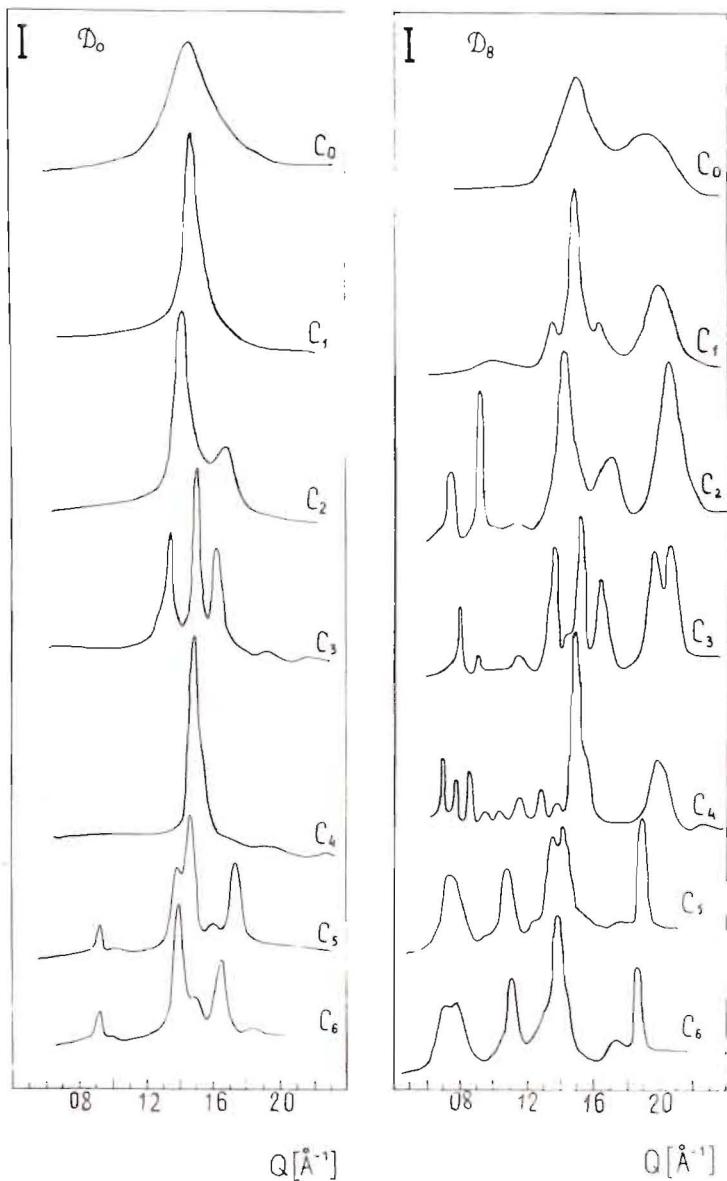


Рис.7. Дифрактограммы различных фаз изотопомеров МББА-Д₀ и -Д₈; Н = 0, Т = 80 К, кроме С₈-фаз, измеренных при Т = 260 К.

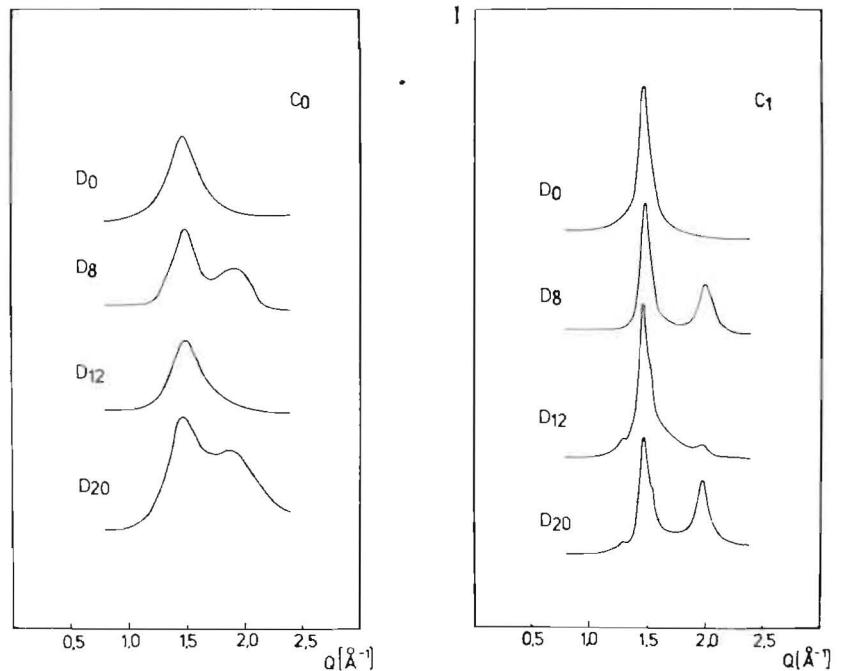


Рис.8. Дифрактограммы С₀-фаз четырех изотопомеров МББА, Н = 0, Т = 80 К.

Рис.9. То же, что и на рис.8, для С₁-фаз.

от дифрактограмм от МББА-Д₀ незначительно. Таким образом, проведенные исследования установили большое сходство дифрактограмм внутри пар ИМ /МББА-Д₀ и -Д₁₂/ и /МББА-Д₈ и -Д₂₀/.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как молекула МББА достаточно длинна и состоит из четко выделяемых структурных фрагментов /бензольные кольца, азометиновый мостик и концевые метокси- и бутильные группы/, то казалось естественным начать обсуждение дифрактограмм исследованных ИМ с анализа изменения амплитуды когерентного рассеяния этих групп молекулы при дейтерировании, как это делается, например, при анализе структуры белковых молекул. Эти данные для исследованных ИМ приведены в табл.3. Из таблицы видно, что бензольные кольца в МББА-Д₀ имеют максимальную парциальную амплитуду. В то же время максимальное изменение парциальных амплитуд при дейтерировании наблюдается для концевых метокси- и бутильных групп. Если предположить, что картина рассеяния определяется,

Таблица 2

Положения дифракционных пиков $Q / \text{\AA}^{-1}$ для изотопомеров МББА

	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	
Π_0	I,48	I,47	0,37	0,39	0,34	I,96	0,91	0,91 2,05
		I,61	I,42	I,35	0,93	2,25	I,39	I,03
			I,69	I,51	I,26		I,47	I,13
				2,02	I,62	I,35	I,59	I,39
					I,95	I,48	I,73	I,52
						I,53	2,04	I,65
Π_8							0,94	
	I,47	0,39	0,37	0,40	I,36	0,34	I,02	0,38
	I,95	I,33	0,74	0,79	I,43	0,40	I,15	0,75
		I,48	0,91	0,84	I,52	0,52	I,28	0,93
		I,62	I,43	0,91	I,64	0,55	I,37	I,39
		I,98	I,71	I,12	I,96	0,58	I,48	I,44
			2,04	I,19	2,05	0,69	I,54	I,72
						0,77	I,97	2,04
Π_{12}							0,86	2,23
	I,49	I,29	0,37	0,34	I,30	0,34	I,07	0,37 I,62 0,34 I,39
	I,46	0,91	0,40	I,52	0,58	I,16	0,94	I,73 0,37 I,45
	I,51	I,43	0,84	I,63	0,69	I,28	I,03	2,07 0,69 I,53
	I,97	I,52	0,91	I,87	0,77	I,37	I,14	2,23 0,75 I,67
		I,69	I,02	2,05	0,85	I,51	I,20	0,92 I,72
		2,06	I,08		0,91	I,63	I,37	I,04 2,05
		I,13			0,94	I,69	I,47	I,17
						I,84		
						2,04		
Π_{20}					0,34			
	I,49	I,29	0,73	0,84	I,95	0,94	I,59	0,74 I,61 0,55 I,66
	I,95	I,47	0,90	0,91	2,06	I,07	I,70	0,93 I,72 0,73 I,87
		I,54	I,44	I,14	2,34	I,13	I,84	I,03 I,85 0,92 I,98
		I,98	I,58	I,29		I,28	2,00	I,13 2,04 0,98 2,07
		I,70	I,36		I,38	2,30	I,36	I,10 2,34
		2,04	I,51		I,50		I,46	I,39
		I,64			I,56	I,55	I,53	

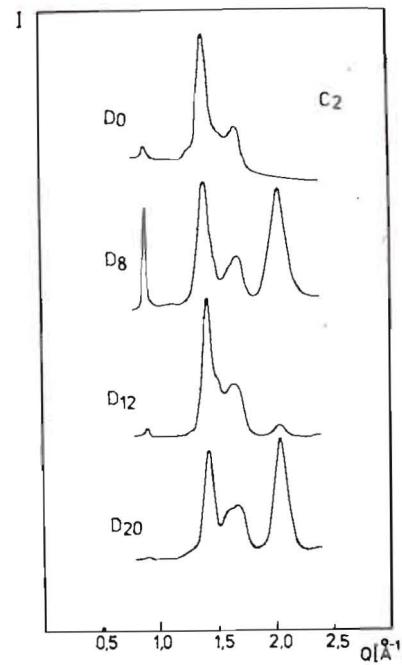


Рис.10. То же, что на рис.8,
для C_2 -фаз.

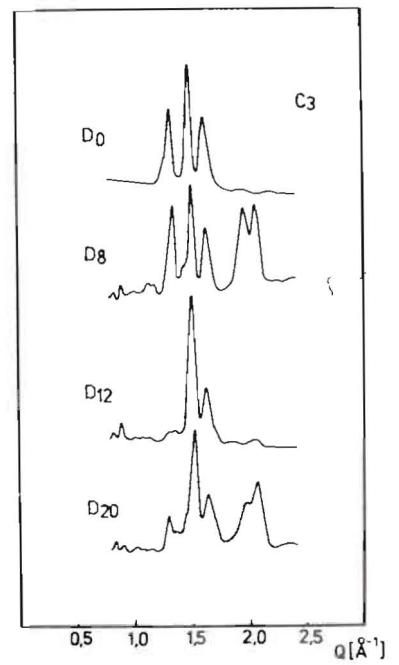


Рис.11. То же, что и на рис.8,
для C_3 -фаз.

Таблица 3

Парциальные амплитуды когерентного рассеяния в молекулах
изотопомеров МББА / $\times 10^{-12} \text{ см}/$

	CH_3O^-	$-C_6H_4^-$	$-N=CH-$	$-C_6H_4^-$	$-C_4Hg$
Π_0	0,12	2,49	I,23	2,49	-0,71
Π_8	CH_3O^-	$-C_6D_4^-$	$-N=CH-$	$-C_6D_4^-$	$-C_4Hg$
	0,12	6,66	I,23	6,66	-0,71
Π_{12}	CD_3O^-	$-C_6H_4^-$	$-N=CH-$	$-C_6H_4^-$	$-C_4D_9$
	3,25	2,49	I,23	2,49	8,66
Π_{20}	CD_3O^-	$-C_6D_4^-$	$-N=CH-$	$-C_6D_4^-$	$-C_4D_9$
	3,25	6,66	I,23	6,66	8,66

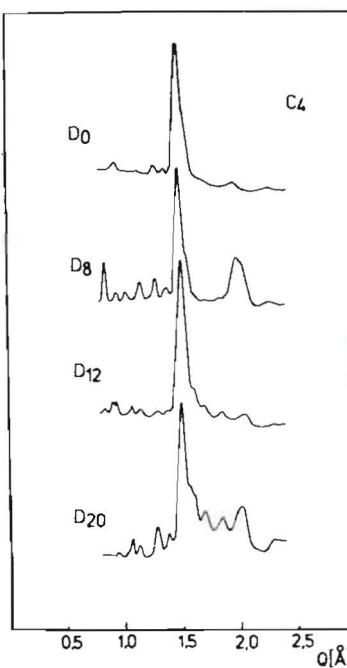


Рис.12. То же, что и на рис.8,
для C_4 -фаз.

главным образом, атомами бензольных колец и азометинового мостика отдельной молекулы, то это должно было привести к максимальному различию дифрактограмм внутри пар ИМ /МББА- D_0 и - D_{12} / и /МББА- D_8 и - D_{20} / . Но именно для этих пар ИМ отличия минимальны, как это видно из рис.8-12 и табл.2. Это несомненно свидетельствует, по-видимому, о том, что дифракционные картины в нашем случае определяются либо рассеянием на концевых группах и в случае МББА- D_0 , либо рассеяние происходит не на отдельных молекулах, а на коллективе молекул. Расположение молекул при этом, вероятно, таково, что рассеяние от атомов, входящих в концевые группы различных молекул,

происходит в условиях взаимной компенсации. Для количественного описания наблюдаемого изотопического эффекта в дифракционной картине необходимо рассмотреть различные модели взаимного расположения молекул МББА в различных фазах с учетом изменения их структуры. Это предполагается осуществить в ближайшем будущем.

3. ВЫВОДЫ

Итоги проведенной серии экспериментов заключаются в следующем:

а/ Установлено, что спектрометр КОРА в режиме упругого рассеяния вполне пригоден для исследований дифракционных явлений описанного выше характера.

б/ Исследовано влияние ориентирующего магнитного поля на структуру различных фаз МББА. Установлено, что для фаз C_0 , C_2 и C_4 ориентирующее действие поля оказывается лишь на макроструктуре образцов /ориентированные блоки - увеличение интенсивности пиков/. Предполагается, что поле влияет на ориентационный порядок в фазах C_1 и C_3 .

в/ Выяснено, что при скорости охлаждения $\sim 200^\circ$ /мин изотропная жидкость успевает претерпеть фазовый переход в нематическую жидкокристаллическую фазу. Вследствие этого при этой ско-

рости охлаждения последовательность получающихся твердых фаз не зависит от исходной температуры образца.

г/ Воспроизведены и расширены области исследованных Q для МББА- D_0 по сравнению с работами /5,6/.

д/ Проведено сравнительное исследование дифракции на четырех дейтероизотопомерах МББА: МББА- D_0 , - D_8 , - D_{12} и - D_{20} . Установлено, что по экспериментальным данным эти вещества могут быть сгруппированы попарно: /МББА- D_0 и - D_{12} / и /МББА- D_8 и - D_{20} / . Дифрактограммы ИМ, входящих в пару, отличаются незначительно и существенно разнятся от дифрактограмм ИМ другой пары.

е/ На основании этих данных и анализа изменения парциальных амплитуд отдельных структурных фрагментов молекулы МББА сделан вывод о том, что рассеяние нейтронов в исследуемых фазах осуществляется либо ансамблем молекул, либо главный вклад в рассеяние вносят атомы концевых групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dolganov V.K. et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst.(Letters), 1980, 64, p.115.
2. Dolganov V.K. et al. Phys.stat.sol.(a), 1981, 63, p.265.
3. Долганов В.К., Новомлинский Л., Шмытько И.М. ФТТ, 1982, 24, с.2605.
4. Белушкин А.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, с.497.
5. Dolganov V.K. et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst. (Letters), 1984, 92, p.281.
6. Dolganov V.K. et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1985, 115, p.323.
7. Архипов В.А. и др. IV школа по нейтронной физике. ОИЯИ, Д3, 4-82-704, Дубна, 1982, с.277-291.
8. Мессинг Д. ОИЯИ, Р10-83-233, Дубна, 1983.