

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P14-86-694

А.В.Белушкин, В.К.Долганов*, И.Натканец,
В.Г.Симкин

**ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ УПОРЯДОЧЕННЫХ
И НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ МББА**

Направлено в журнал "Molecular Crystals
and Liquid Crystals"

*Институт физики твердого тела АН СССР, Черноголовка

1986

ВВЕДЕНИЕ

К неупорядоченным твердым структурам и аморфному состоянию в последние годы привлечено большое внимание в связи с рядом интересных физических особенностей динамики этих систем и возросшему их практическому использованию. Несмотря на это они остаются значительно менее изученными объектами по сравнению с кристаллическим состоянием, для которого имеется большой экспериментальный материал, а теория позволяет во многих случаях провести расчет спектра фононов, количественно согласующийся с наблюдаемым. Трудности в понимании динамики некристаллического состояния связаны с рядом причин: 1/ нет надежных данных относительно взаимного расположения атомов и молекул в аморфном состоянии, в то время как знание структуры кристалла является основой понимания и расчета его динамики; 2/ коллективные движения в аморфном состоянии носят существенно более сложный характер по сравнению с кристаллом и в ряде случаев не поняты даже качественно на микроскопическом уровне. Примером может служить низкочастотная динамика в аморфном веществе, формально описываемая или двухуровневой схемой, или фракционной теорией. Еще один сдерживающий фактор для понимания динамики неупорядоченных систем - отсутствие достаточно комплексного набора экспериментальных данных. Интерпретация особенностей спектра аморфного вещества проводится, как правило, на основе сопоставления со спектром кристаллического состояния. Важно при этом иметь возможно больший набор кристаллических модификаций данного вещества, чтобы не абсолютизировать характеристики фононного спектра, присущие только одной из кристаллических модификаций.

В настоящей работе приводятся результаты измерений ННРН в твердых и жидкокристаллическом состояниях метоксибензиденутиланилина /МББА/. Выбор МББА связан с рядом преимуществ, которое имеет это соединение как объект для изучения фононного спектра по сравнению с другими веществами:

1/ МББА имеет достаточно большой набор кристаллических модификаций /4 фазы/, три из которых могут быть исследованы при низких температурах /1, 2/.

2/ Переход из аморфного состояния в упорядоченное кристаллическое происходит поэтапно через две промежуточные фазы /мезофазы/, имеющие размер областей когерентного упругого рассеяния $100 \text{ \AA} / 1-4 /$. Эти фазы могут быть исследованы при низких температурах.

3/ Фононный спектр органических соединений более разнообразен по сравнению с неорганическими. Он представлен межмолекулярными колебаниями, спектр которых определяется взаимным расположением молекул в твердом состоянии и внутримолекулярными колебаниями, которые в меньшей степени зависят от молекулярной упаковки.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МББА

Плоская алюминиевая кассета /160x180x1 мм/ заполнялась МББА при комнатной температуре, когда вещество находится в жидкокристаллическом состоянии. Кассета помещалась в нейтронный криостат с системой регулировки температур.

Измерения проведены на спектрометре КДСОГ-М/5/ реактора ИБР-2/6/ по методу времени пролета. Спектры ННРН регистрировались при четырех углах рассеяния: 80° , 100° , 120° и 140° одно-

временно со спектром ДН для угла рассеяния $\sim 29^\circ$. Методика получения фаз и температурные интервалы их существования подробно описаны в /4/. Аморфное состояние (C_0) получено охлаждением до 80 К МББА из жидкокристаллического состояния (~ 50 град/мин). Фазы C_1 , C_2 , C_3 , C_4 получены последовательно при отогреве аморфного состояния соответственно до 203, 220, 250 и 270 К. Фазовые переходы из C_0 в C_4 необратимы, и все перечисленные фазы после их получения могут быть охлаждены до низких температур. Спектры ДН, по которым проводилась идентификация фаз, приведены на рис.1. Результаты ДН согласуются с рентгеновскими /1/ и нейтронными /4/ измерениями, проведенными ранее. Структура основного пика в фазе C_4 не наблюдалась /4/ из-за худше-

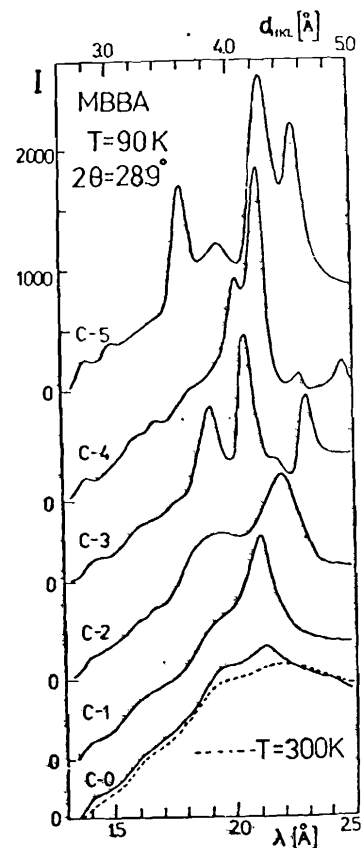


Рис.1. Спектры дифракции нейтронов для различных твердых фаз МББА. Пунктиром приведен спектр ДН для нематической фазы при 300 К. По горизонтальной оси: внизу - длина волны нейтрона;верху - $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$.

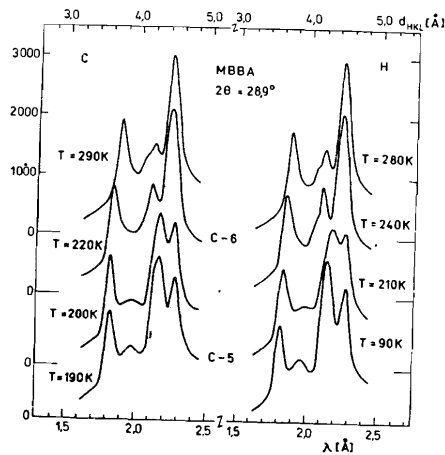


Рис.2. Изменения спектров ДН от МББА при фазовом переходе $C_6 \leftrightarrow C_5$. С - охлаждение образца, Н - нагрев.

го разрешения. Отличие спектра ДН ЖК фазы и C_0 -фазы от данных /1,4/ связано с фильтрацией падающего пучка нейтронов алюминиевыми заглушками нейтронвода и стенками криостата. Фаза C_6 образуется при медленном охлаждении МББА (~ 1 град/мин) и в области 205 К она обратимым образом переходит в фазу C_5 . Соответствующие спектры ДН приведены на рис.2.

В ранее проведенных спектральных и дифракционных исследованиях /1-4/ обнаружены две ветви превращений в твердом состоянии МББА: одна, необратимая ветвь фазовых переходов, связанная с отогревом аморфного состояния, - $C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4$, вторая -

обратимые структурные превращения $ЖК \leftrightarrow C_6 \leftrightarrow C_5$, реализующиеся при медленном охлаждении из жидкокристаллической фазы МББА. Переход между состояниями, принадлежащими различным ветвям фазовых переходов, не исследовался. Нами обнаружена трансформация спектра ДН фазы C_6 в фазу C_4 при длительной выдержке образца вблизи температуры плавления. На рис.3 приведены результаты измерений дифракции при 290 К с интервалом в 10-20 часов. Конечное состояние соответствует фазе C_4 , которая является стабильной кристаллической модификацией. Возможно, этот же фазовый переход наблюдался ранее при исследовании фазовых переходов в МББА методами адиабатической калориметрии и ИК-спектроскопии /7/. Для фазы C_4 распределение интенсивности в глав-

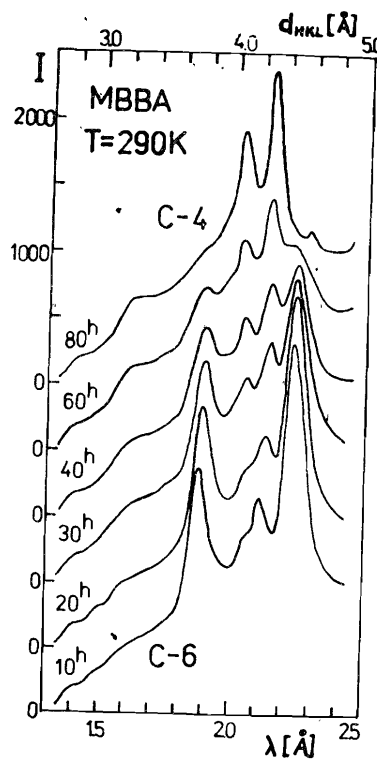


Рис.3. Дифрактограммы МББА, измеренные в процессе фазового перехода $C_6 \rightarrow C_4$.

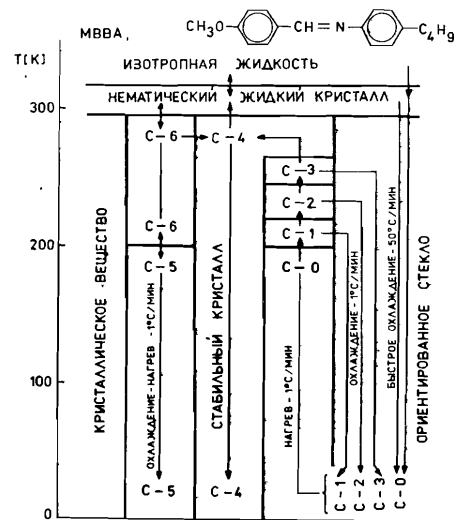


Рис.4. Схема полиморфных превращений МББА.

ных дифракционных пиках на рис.3 несколько иное, чем в дифрактограмме на рис.1, что видимо, связано с различным размером блоков и их ориентацией в случае получения C_4 из аморфного состояния при относительно быстрых превращениях в ряду переходов $C_0 \rightarrow C_4$ и медленной трансформации $C_6 \rightarrow C_4$. Различная относительная интенсивность пиков дифракции наблюдалась и в рентгеновских измерениях /1/ для ориентированных и неориентированных образцов. Подтвержденный нами переход $C_6 \rightarrow C_4$ замкнул две ветви фазовых превращений в МББА /рис.4/.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ННРН И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.5, 6 представлены результаты ННРН. Из экспериментальных спектров вычтен фон, создаваемый криостатом и кассетой, после чего для улучшения статистики суммированы спектры, измеренные при различных углах рассеяния. Среднее время измерения спектра составило около 10 часов.

Функция спектрального разрешения КДСОГ-М при измерении ННРН изменяется от 1 см^{-1} при передаче энергии 20 см^{-1} до 15 см^{-1} при 300 см^{-1} . При 90 К /рис.5/ в кристаллических фазах видны различия во всей области частот. При высокой температуре /рис.6/ в области $\nu > 80 \text{ см}^{-1}$ спектры бесструктурные и схожи между собой. В низкочастотной области различия динамики видны и при высокой температуре. Особенность спектра фазы C_4 при 90 К в области $\sim 25 \text{ см}^{-1}$ сохраняется со

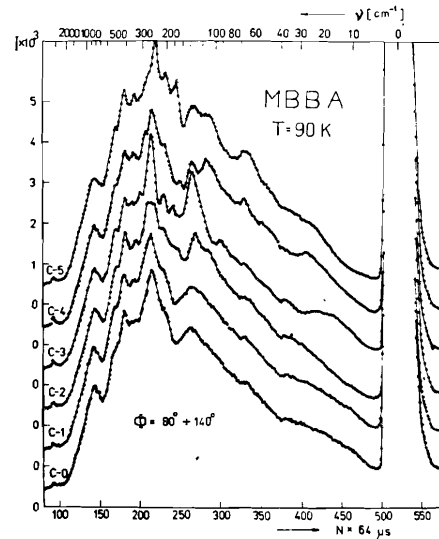


Рис.5. Спектр ННРН твердых фаз МББА $C_0 \div C_5$ при 90 К.

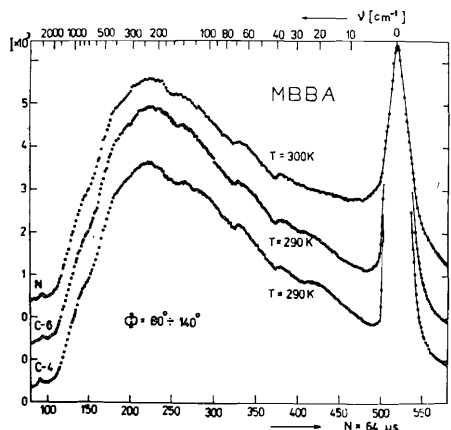


Рис.6. Спектр ННРН жидкокристаллической фазы (N) при 300 К и кристаллических фаз при 290 К /до фазового перехода - C₆ и после - C₄/.

сдвигом до 20 см⁻¹ и при 290 К. В нематике во всей области частот $\nu < 40$ см⁻¹ наблюдается избыточное рассеяние по сравнению с фазами C₄ и C₆, достигающее на низкочастотном краю ~ 50% от рассеяния в кристаллических фазах. Так как температура измерений для кристаллических

и нематической фаз практически одинакова /290 К и 300 К/, избыточное рассеяние не вызвано различной заселенностью колебательных состояний, и его нужно связать с общим смягчением спектра колебаний в неупорядоченных фазах /аналогичный эффект наблюдается и в C₀/8,9/ при более низких температурах/. Уширение упругого пика, связанное с квазиупругим рассеянием в нематической фазе МББА /рис.6/, захватывает значительную область низких частот межмолекулярных колебаний. Квазиупругое рассеяние в нематической фазе МББА связано с вращательной диффузией молекулярных групп/6/. Крыло аналогичного уширения наблюдается, хотя и в меньшей степени, в фазе C₆ /рис.6/. Однако при фазовом переходе C₆ → C₄ оно практически полностью исчезает. Наличие заметного квазиупругого рассеяния в кристаллической фазе C₆ по сравнению с C₄ можно объяснить следующим образом:

1/ при 290 К C₄ является стабильной кристаллической модификацией, поэтому ей отвечает глубокий минимум энергии, что затрудняет процессы переориентации, приводящие к квазиупругому рассеянию;

2/ как показали рентгеновские измерения/1/, кристаллическая модификация C₆ менее упорядочена по сравнению с C₄ /полуширина дифракционных линий в C₆ больше/, что облегчает возможность переориентации и процессов диффузионного типа в фазе C₆.

На рис.7 приведена взвешенная плотность фонonных состояний $G_H(\nu)$, рассчитанная из экспериментальных данных по ННРН при 90 К в однофононном приближении/9/. В области внутримолекулярных колебаний / $\nu > 180$ см⁻¹/ различия в спектрах связаны главным образом с конформационными изменениями молекул. Сдвиги частот при переходах достигают 15÷20 см⁻¹. Наиболее существенные изменения спектра начинаются с перехода C₁ → C₂. При переходе C₀ → C₁ спектр внутримолекулярных колебаний остается практически без изменений /аналогичный результат получен и для спектра КР/2/, что говорит о том, что переход связан в основном с дальним молекулярным упорядочением. На следующих этапах, когда формируется

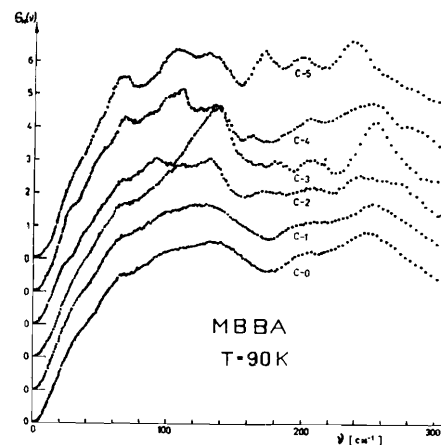


Рис.7. Взвешенная плотность фонonных состояний $G_H(\nu)$ МББА.

и перестраивается элементарная ячейка /рис.1/, происходят перестройки и на молекулярном уровне.

В области межмолекулярных и низкочастотных молекулярных колебаний / $\nu < 180$ см⁻¹/ переход C₀ → C₁ практически также не сопровождается изменением плотности состояний. Вместе с тем структурные измерения показывают/1-4/ заметное /~ 3 раза/ сужение дифракционных линий.

Так как основные черты фононного спектра определяются взаимным расположением ближайших молекул, можно заключить, что переход C₀ → C₁ связан главным образом с изменением длины когерентности за счет дальнего упорядочения. Оптический спектр КР в этой же области частот остается широкополосным за исключением полосы 13 см⁻¹, возникающей в фазе C₁/2/. Как видно из спектра ННРН, в этой области частот плотность фонonных состояний практически не изменяется, таким образом, особенность оптического спектра связана с возникновением когерентности фонonных состояний, а не с особенностью спектра частот. Дальнейшие переходы сопровождаются заметной перестройкой плотности состояний. Особенности спектра связаны с образованием индивидуальных фонonных зон /переход C₁ → C₂/ и их перестройкой /фазы C₃, C₄, C₅/.

Для упорядоченных кристаллических фаз C₃, C₄, C₅ плотность состояний модификации C₄ наиболее близка к плотности состояний аморфной структуры. По-видимому, это связано с близостью формы молекул в этих модификациях.

Низкочастотная часть плотности фонonных состояний приведена на рис.8. В упорядоченных кристаллических состояниях C₃, C₄, C₅ на кривых плотности состояний наблюдается особенность в области 15-25 см⁻¹ в C₃-фазе и в области 22-28 см⁻¹ в C₄-

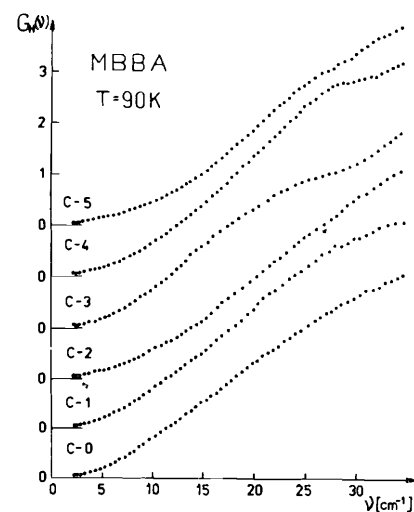


Рис.8. Низкочастотная часть взвешенной плотности фонonных состояний $G_H(\nu)$ МББА.

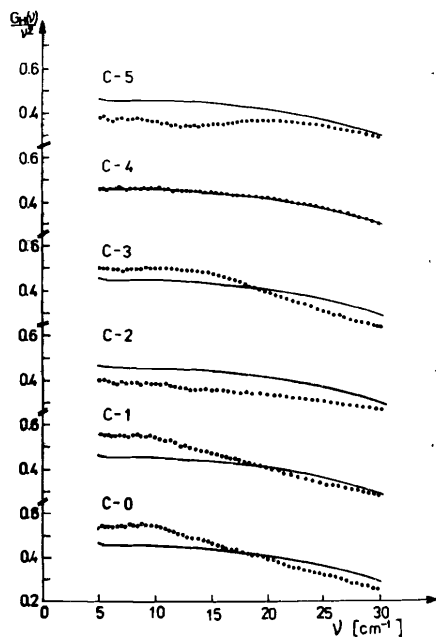


Рис.9. Низкочастотная часть $G_H(v)/v^2$ $C_0 - C_5$ фаз МББА.

и C_5 -фазах. Эти особенности связаны, по-видимому, с дисперсией акустических фононов и вкладом в плотность состояний оптических колебаний, в том числе низкочастотных либраций всей молекулы. В неупорядоченных фазах аналогичная особенность в плотности состояний или не наблюдается [C_2], или она сдвигается в более низкочастотную область [C_0 и C_1]. Для акустических колебаний $\rho(v) \sim v^2$. Исходя из этого для анализа спектра приводится функция $G_H(v)/v^2$ /рис.9/. В низкочастотной области в процессе упорядочения при переходе от аморфной C_0 -фазы к C_2 $G_H(v)/v^2$ уменьшается на $\sim 27\%$. В кристаллических фазах $C_3 - C_5$ величина $G_H(v)/v^2$ определяется усредненной по кристаллографическим направлениям скоростью звука и изменяется на $\sim 25\%$. Синхронно с этим изменяется и область частот с линейной дисперсией.

В ряду фазовых переходов $C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4$ происходит расширение низкочастотной области плато функции $G_H(v)/v^2$. Изменение на 10% низкочастотного уровня функции $G_H(v)/v^2$, определенно по экспериментальным точкам в интервале $5 \div 10$ см^{-1} , происходит для фаз C_0 и C_1 при 13 см^{-1} , для C_2 и C_3 фаз при 17 см^{-1} , для C_4 -фазы при 20 см^{-1} . Наибольшую величину $G_H(v)/v^2$ имеет в аморфной фазе C_0 и неупорядоченной C_1 . Избыточное низкочастотное рассеяние в этих фазах по сравнению с C_4 может быть связано с меньшим наклоном акустических ветвей. Такая интерпретация дает уменьшение средней скорости звука в C_0 фазе $\sim 1,2$ раза по сравнению с кристаллической модификацией C_4 . Меньший наклон дисперсионных ветвей для акустических фононов вызван общим уменьшением жесткости неупорядоченного образца, локальной модуляцией упругих констант, связанной с неупорядоченностью аморфной структуры. Последнее в случае "мягкой" локальной связи для отдельных групп атомов и молекул может приводить к возникновению туннельных состояний, квазиупругому рассеянию, которое наблюдается даже в кристаллической метастабильной модификации C_6 при высоких температурах /рис.4/ и особенно явно в жидкокристаллической фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение приведем основные экспериментальные результаты работы:

- Фононные спектры различных кристаллических фаз МББА заметно отличаются друг от друга.
- В низкочастотной области спектра [$v < 15$ см^{-1}] неупорядоченных фаз C_0 и C_1 наблюдается избыточное рассеяние, которое пропадает при переходе к более упорядоченной фазе C_2 .
- Дебаевское приближение хорошо описывает поведение спектров кристаллических фаз до ~ 15 см^{-1} . При более высоких частотах существенную роль играют дисперсия акустических колебаний и низкочастотные либрационные колебания всей молекулы. При $T = 90$ К в низкочастотной части спектров кристаллической C_4 -фазы наблюдается особенность при ~ 25 см^{-1} , которая значительно уширяется и смягчается с ростом температуры. В кристаллической фазе C_5 эта особенность существенно шире, чем в C_4 , а в фазе C_3 она широкая и наблюдается при меньшей частоте [~ 15 см^{-1}].
- Дифракционным экспериментом подтвержден спонтанный переход от метастабильной кристаллической фазы C_6 к стабильной модификации C_4 за время около 100 часов при $T = 290$ К. Этот переход замыкает две ветви фазовых превращений в МББА.
- Стабильную кристаллическую модификацию C_4 нельзя получить из нематической фазы простым охлаждением со скоростью $\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Авторы выражают искреннюю благодарность С.И.Брагину, Ю.Браньковскому и В.Олеярчику за техническую помощь при проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долганов В.К., Новомлинский Л.А., Шмытько И.М. ФТТ, 1982, 24/9/, с.2605.
2. Долганов В.К., Новомлинский Л.А., Шмытько И.М. ФТТ, 1981, 23/9/, с.2427.
3. Dolganov V.K. et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst.(Lett), 1984, 92, p.281.
4. Гал М. и др. ФТТ, 1985, 27, с.3084.
5. Baluka G. et al. JINR Communication, P13-84-242, Dubna, 1984.
6. Ananiev V.D. et al. In: The Neutron and its applications 1982, ed. P.Schofield, Bristol and London, Inst.Phys.Conf. Ser., No.64, p.497.
7. Witko W., Janik J.M. Acta Physica Polonica, 1978, v.A54, p.521.
8. Belushkin A.V. et al. J.de Phys., 1981, C6-34, p.42.

9. Белушкин А.В. и др. ФТТ, 1985, 27, с.3090.
10. Janik J. et al. Physica, 1974, 77, p.514.

Белушкин А.В. и др.

P14-86-694

Фононные спектры упорядоченных и неупорядоченных фаз МББА

Измерены спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтронов /ННРН/ с одновременным контролем фазового состава образца методом дифракции нейтронов /ДН/ в метоксибензилиден-бутиланилине /МББА/. Эксперименты проведены в жидкокристаллическом состоянии при $T = 300$ К и семи твердотельных модификациях в интервале температур от 90 до 290 К. Многообразие полиморфных превращений в МББА /аморфное состояние C_0 , две неупорядоченные твердотельные мезофазы C_1 и C_2 , четыре упорядоченные кристаллические фазы C_3 , C_4 , C_5 и C_6 / позволило проследить трансформацию колебательного спектра при переходе из аморфного состояния в кристаллическое. Для твердотельных модификаций восстановлена взвешенная плотность фононных состояний. В неупорядоченных фазах / C_0 и C_1 / дебаевское приближение применимо в более узкой области частот, и наблюдается избыточное рассеяние в низкочастотной области по сравнению с кристаллическими фазами.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Belushkin A.V. et al.

P14-86-694

The Phonon Spectra of Ordered and Disordered Phases of MBBA

The spectra of inelastic incoherent neutron scattering (IINS) in the methoxy-benzilidene-butylaniline (MBBA) have been measured with the simultaneous phase control of the sample using the neutron diffraction (ND). The experiments were carried out in the nematic liquid crystal state (NLC) at $T = 300$ K as well as in seven solid modifications in the temperature range from 90 K to 290 K. The variety of polymorphous transformations in the MBBA (an amorphous state C_0 , two disordered solid state mesophases C_1 and C_2 , four ordered crystalline phase C_3 , C_4 , C_5 , C_6) enabled us to trace the transformation of the vibrational spectrum at the transition from amorphous into crystalline state. For solid state modifications the weighted density of phonon states has been obtained. In the disordered phases (C_0 and C_1) as compared with the crystalline ones the Debye approximation is applicable for a narrower frequency range, and an increasing excess of the phonon density of state is observed in the low frequency range.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986

Рукопись поступила в издательский отдел
17 октября 1986 года.