

СПЕКТР КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВАХ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

А. В. Белишкин, В. К. Долганов, И. Натъонев, Е. Ф. Шрека

Экспериментально определена плотность колебательных состояний твердой фазы со структурой жидкокристаллического типа. Обнаружена перестройка спектра частот при переходе в упорядоченное кристаллическое состояние.

Объектом исследования в настоящей работе являются мало изученные до последнего времени аморфные вещества с молекулярной структурой. Броуде впервые обратил внимание на то, что сложные ароматические соединения из группы моно- и полиалкилзамещенных бензола характерны своей особенностью значительно переохлаждаться, а при быстром замораживании образовывать аморфную массу [1]. В большинстве исследованных им соединений были обнаружены также полиморфные превращения, происходящие в узком температурном интервале вблизи температуры плавления. Аналогичное поведение было обнаружено при исследовании мезогенных веществ [2 — 6]. Было при этом установлено, что аморфная масса, образующаяся при замораживании нематиков, обладает неупорядоченностью исходной фазы. В настоящей работе предпринята первая попытка изучения влияния такого типа неупорядоченности на спектр колебательных состояний твердой фазы по спектрам неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН). Возможность проведения исследований при низких температурах позволяет свести к минимуму вклад многофононных процессов и существенно уменьшить эффекты ангармонизма.

Спектры ННРН (рис. 1) получены при 5 К от аморфной и одной из полиморфных твердокристаллических фаз классического нематика МББА (4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин) и при 300 К — от жидкокристаллической фазы. Спектры измерены по методу времени пролета на спектрометре обратной геометрии КДСОГ на реакторе ИБР-30 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Аморфная фаза получена охлаждением жидкокристаллического образца со скоростью 50 град/мин¹⁾, твердокристаллическая фаза — в результате отогрева аморфной массы до 287 К и ее отжига при этой температуре в течение 150 часов.

Однофононность (одноквантовость) при низких температурах спектров ННРН твердых фаз молекулярных соединений позволяет связать структурные особенности этих спектров со структурой взвешенной на квадратах амплитуд смещений атомов (главным образом, атомов водорода) гармонической плотности колебательных состояний $G_H(\nu)$ [7].

¹⁾ Нейтроноструктурные исследования, проведенные для МББА, показали [6], что при этом образуется трансляционно неупорядоченное твердое тело аморфного типа.

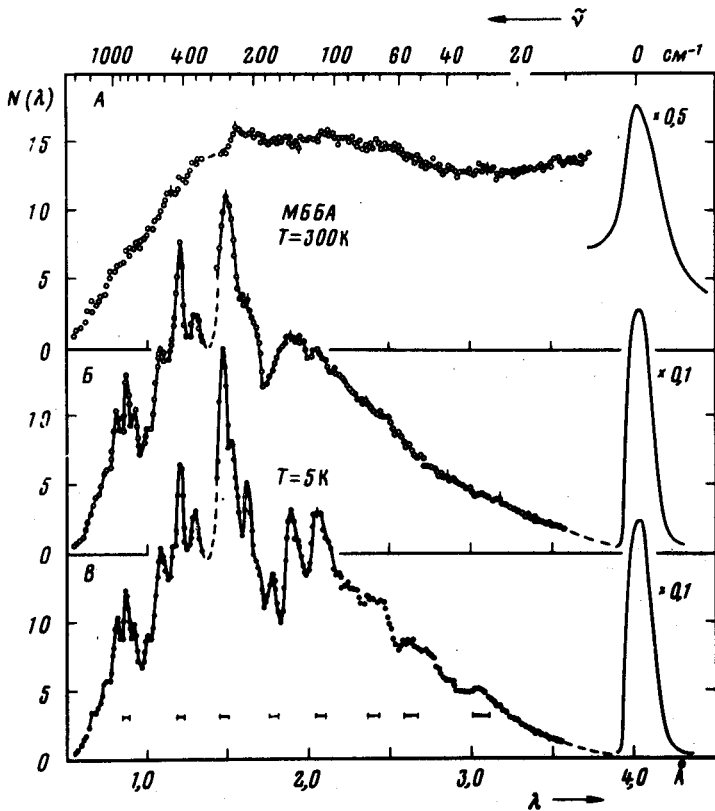


Рис. 1. Спектры ННРН различных фаз МББА: *A* – жидкокристаллическая, *Б* – аморфная; *В* – твердокристаллическая; λ – длина волны падающих на образец нейтронов, $N(\lambda)$ – нормированная интенсивность рассеянных нейтронов; горизонтальные отрезки – разрешение спектрометра; переданная энергия $\tilde{\nu}$ отсчитывается от положения максимума пика упругого рассеяния; размер кассеты с образцом $18 \times 16 \times 0,08$ см³; среднее время измерений – 45 часов

На рис. 2 приведены определенные из экспериментальных спектров (рис. 1) функции $G_H(\nu)$ (о степени корректности извлечения $G_H(\nu)$ из экспериментального спектра ННРН см. [8]). Как показывает опыт работы с многоатомными молекулярными системами, функции $G_H(\nu)$ в области молекулярных колебаний очень близки по форме к плотности колебательных состояний. В спектре рассеяния жидкого кристалла (рис. 1, *A*) существенны как многоквантовые процессы рассеяния так и ангармонические эффекты. Спектр аморфной фазы (рис. 1, *Б*) можно рассматривать как одноквантовую гармоническую составляющую спектра колебаний жидкого кристалла. Из этого, в частности, следует, что в области низкочастотных молекулярных колебаний ($\nu < 200$ см⁻¹) плотность колебательных состояний нематического жидкого кристалла не имеет структурных особенностей как и функция $G_H(\nu)$ замороженного образца (рис. 2, *A*).

Переход от замороженной структуры жидкокристаллического типа к кристаллу не сопровождается коренной перестройкой плотности колебательных состояний (см. рис. 2). Наблюденная ранее [5] существенно большая трансформация спектров комбинационного рассеяния вызвана поэтому потерей пространственной когерентности колебаний, а не изменением их спектра в замороженной структуре. Главные изменения в $G_H(\nu)$ при переходе к кристаллу происходят, как и следовало ожидать, в низкочастотной области колебательного спектра ($\nu < 300 \text{ см}^{-1}$), связанной с внешними степенями свободы (трансляционным и вращательным движением молекул как целого) и с внутримолекулярными мягкими модами, наиболее сильно подверженными влиянию межмолекулярного взаимодействия и его изменения. Появление в этой области структуры в $G_H(\nu)$ твердокристаллического образца следует связать с возникновением отдельных фоновых зон. Эти результаты позволяют надеяться, что проведение измерений спектров НРН при низких температурах на структурах смектического типа позволит установить, на каких этапах упорядочения происходит формирование фоновых зон, какая длина когерентности для этого необходима.

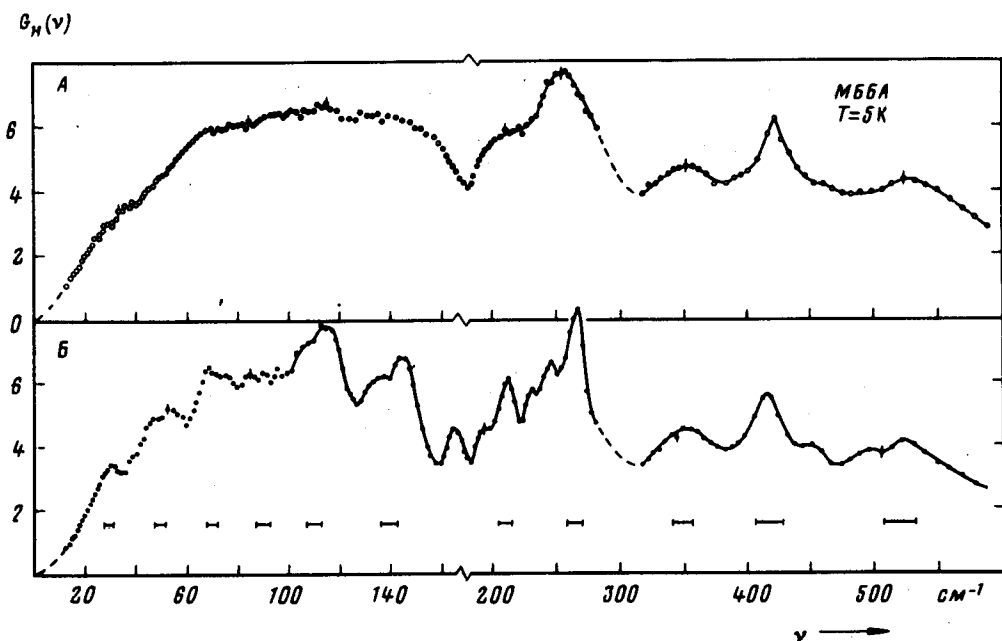


Рис. 2. Взвешенная плотность колебательных состояний: *A* – аморфное вещество, *B* – кристалл

В области высокочастотных колебаний $\nu > 300 \text{ см}^{-1}$, связанных с внутренними степенями свободы, спектры обеих твердых фаз (рис. 1, 2) практически идентичны. Это свидетельствует, в первую очередь, о малой дисперсии внутренних фононов кристалла МББА, которые сохраняют молекулярный характер. Различия, которые все же видны при сопоставлении спектров, ставят вопрос об устойчивости формы молекулы при образовании аморфной и твердокристаллической фаз.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность С.Брагину, Т. Залески, В.Олеярчику за помощь в проведении эксперимента и С.Олеярчик за помощь в обработке результатов.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Объединенный
институт ядерных исследований

Поступила в редакцию
25 марта 1981 г.

Литература

- [1] В.Л.Броуде. Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 699, 1953; Оптика и спектроскопия, 1, 387, 1956; 2, 454, 1957.
 - [2] И.Г.Чистяков, Б.К.Вайнштейн. Кристаллография, 8, 570, 1963.
 - [3] J.Mayer, T.Walga, J.A.Janik. Phys. Lett., 41A, 102, 1972.
 - [4] J.E.Lydon, J.O.Kessler. J.Phys., 36, C1-153, 1975.
 - [5] В.К.Долганов. ФТТ, 21, 2629, 1979.
 - [6] V.K.Dolganov, N.Kroo, L.Rosta, E.F.Sheka. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 64, 115, 1981.
 - [7] Э.Л.Боженков, И.Наткинец, Е.Ф.Шека. ЖЭТФ, 70, 1027, 1976.
 - [8] А.В.Белушкин, Э.Л.Боженков, А.И.Колесников, И.Натканец, Р.Ригини, Е.Ф.Шека. ФТТ, 23, 1981.
-