

на 10 К ниже ФП, в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ приблизительно в два раза больше, чем соответствующие значения для кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Представляется интересным исследовать поведение сегнетоэлектрических свойств в кристаллах системы твердых растворов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ при плавном изменении x .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Wada M., Shibata M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. № 9. P. 2981—2982.
- [2] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3160—3163.
- [3] Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Mh. Chem. 1969. V. 100. P. 79—90.
- [4] Сонин А. С., Струков Б. А. Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970. С. 271.

Днепропетровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
17 декабря 1990 г.

УДК 535.33/34 : 539.19

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

ПРОЯВЛЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МББА

В. Е. Погорелов

Ранее [1] была предложена интерпретация спектра комбинационного рассеяния (КР) N —[p -(метокси—бензильден)— p' -бутил]-анилином (МББА) в жидкой (изотропной) фазе, а также исследованы особенности колебательной релаксации в МББА при фазовых переходах твердый кристалл—жидкий кристалл—изотропная жидкость [2]. В [2] эксперимент был поставлен так, что образец предварительно медленно охлаждался до температуры 240 К, а затем регистрировались изменения контуров трех поляризованных полос КР (1572, 1594 и 1624 см^{-1}) при нагревании образца. В соответствии с [1] колебание с частотой $\nu_a=1572 \text{ см}^{-1}$ ($\rho=0.39$) можно считать валентным колебанием бензольного кольца, полосу КР $\nu_c=1624 \text{ см}^{-1}$ ($\rho=0.27$) можно отнести к деформационному колебанию β (ССН) бензольного кольца молекулы МББА, а полосу $\nu_b=1594 \text{ см}^{-1}$ ($\rho=0.30$) можно связать с тоном второго порядка, усиленным за счет резонанса Ферми двумя упомянутыми выше колебаниями. Как следует из [3], медленное охлаждение МББА из нематической фазы приводит к кристаллизации образца в стабильное твердотельное состояние. Поэтому исследование [2] температурных изменений контуров полос КР при нагревании МББА позволили получить информацию о колебательной релаксации при фазовых переходах стабильный твердый кристалл—нематическая фаза. В то же время из [3-5] следует, что быстрое охлаждение образца приводит к возникновению в МББА не только стабильной твердокристаллической фазы, но и стеклообразной твердотельной и переохлажденной нематической мезофаз. При последующем нагревании существование мезофаз проявляется в возникновении на кривых, полученных методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), двух широких экзотермических пиков в области 220—240 К.

Цель предлагаемой работы — анализ проявлений полиморфных превращений в спектрах КР света в МББА.

Спектры КР были получены с помощью автоматизированного комплекса, созданного в Вильнюсском университете на базе спектрометра ДФС-12 и диалогового вычислительного комплекса ДВК-1 [6]. В ком-

плексе использованы счетчик фотонов, охлаждаемый ФЭУ-79. Источник излучения — аргонный лазер ИЛА-120, длина волны возбуждающего излучения 488 нм, мощность (на образце) 200 мВт. ДВК-1 управляет спектрометром, обрабатывает спектральную информацию, которую выводит на графопостроитель. Одновременно ДВК-1 поддерживает термостабилизирующее устройство, обеспечивающее стабилизацию температуры исследуемого образца с точностью ± 0.005 К. В качестве образца был использован МББА с классом чистоты «ЧДА». Спектральная ширина аппаратной функции во всех экспериментах не превышала 1 см^{-1} .

В эксперименте образец предварительно был подвергнут быстрому охлаждению до 170 К. Скорость охлаждения не менее 35 К/мин. Спектры КР МББА были зарегистрированы при нагревании образца от 170 до 287 К. Результаты измерений положения полос ν_a , ν_b и ν_c и их ширины δ при разных температурах представлены в таблице. Скорость нагрева около 1 К/мин. Время выдержки образца при температуре измерения около 5 мин.

Температурная зависимость ширины КР-полос
1572, 1594 и 1624 см^{-1} в МББА

T, K	$\nu_a, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\nu_b, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\nu_c, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$
170	1573	6.8	1594.9	10.3	1625	10.0
180	1573	6.8	1594.9	11.0	1625	9.5
190	1573	6.1	1594.6	11.4	1625	9.0
195	1573	6.1	1593.8	11.8	1625	9.0
200	1573	5.7	1593.4	10.6	1625	8.5
205	1573	5.3	1593.4	9.9	1625	8.5
210	1572.5	4.6	1593.0	8.4	1625	7.0
215	1572.5	4.2	1592.8	8.0	1625	7.0
220	1572	4.0	1592.3	8.0	1625	7.0
240	1571.5	3.8	1592.3	8.7	1625	7.0
250	1571.5	4.2	1590.8	8.7	1625	7.0
255	1571.5	4.6	1590/1596	—	1625	7.0
260	1571.5	5.7	1590/1596	—	1625	7.0
265	1571.5	5.7	1590/1596	—	1625	7.0
270	1571.5	5.7	1590/1596	—	1625	7.5
275	1571.5	5.7	1590/1596	—	1625	7.0
280	1571.5	5.7	1590/1596	—	1625	7.5
285	1572	6.8	1594	—	1625	7.5
286	1572.5	6.8	1594	12.9	1625	9.0
287	1572.5	6.8	1594	12.5	1625	10.0

Обращает на себя внимание необычная температурная зависимость ширины полос, связанных с валентным ν_a и деформационным ν_c колебаниями бензольного кольца в МББА. При изменении температуры от 170 до 240 К эти полосы существенно сужаются. А затем в интервале 240—287 К их ширины принимают первоначальные значения. Минимум ширины полос (240 К) совпадает с положением максимума на кривой ДСК, который авторы [8] связывают с переходом в быстро охлажденном образце из стеклообразного твердотельного состояния в метастабильное (кристаллическое) состояние. Параллельно с этим процессом имеет место переход из переохлажденного нематического состояния в стабильное кристаллическое твердотельное состояние. Таким образом, к моменту, когда температура образца достигает 240 К, образец полностью кристаллизуется, хотя при этом его состояние представляет собой смесь стабильного и метастабильного состояний.

Упорядочивание структуры МББА от стеклообразного твердотельного и переохлажденного нематического состояний к кристаллическому состоянию должно сопровождаться сужением полос, соответствующих внутримолекулярным колебаниям. Уширение при разупорядочивании, имею-

щем место в интервале температур 170—240 К, может носить характер неоднородного уширения.

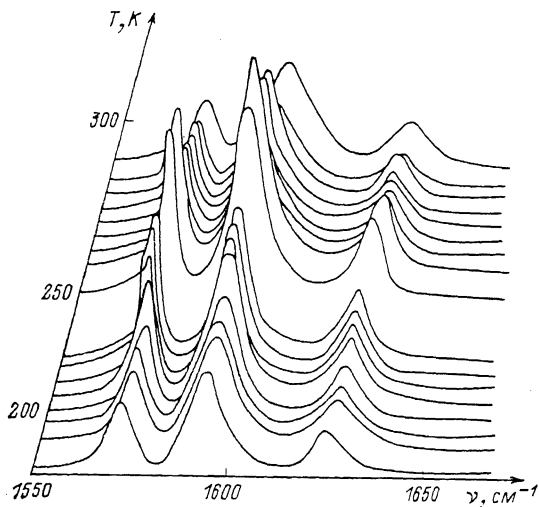
При дальнейшем увеличении температуры (240—287 К) рост ширины полос ν_a и ν_c можно связать с температурным увеличением вероятности фонон-фононного взаимодействия.

Примечательны изменения частоты и ширины полосы ν_b в области температур 170—287 К. С увеличением температуры от 170 до 250 К эта полоса сдвигается в область меньших частот от 1595 до 1591 см^{-1} . Далее она расщепляется на две компоненты 1590 и 1596 см^{-1} , а затем (при 285 К) в спектре фиксируется одна полоса с частотой 1594 см^{-1} .

Ширина этой полосы в диапазоне 170—195 К монотонно увеличивается от 10.3 до 11.8 см^{-1} . Затем (в диапазоне 195—250 К) $\delta(\nu_b)$ уменьшается от 11.8 до 8.7 см^{-1} . Измерить ширины компонент этой полосы в области 255—285 К не представляется возможным. При температуре 287 К $\delta(\nu_b) \approx 13 \text{ см}^{-1}$. Расщепление полосы ν_b в диапазоне 250—285 К может

быть обусловлено различием частот колебательных переходов в метастабильном и стабильном твердотельных МББА [5]. Определенную роль в расщеплении этой полосы может играть и ее ферми-резонансное происхождение [1].

Нельзя не отметить специфическое поведение ширины полосы ν_b в исследуемом



Температурные изменения контуров полос ν_a , ν_b , ν_c МББА в диапазоне температур 170—287 К.

интервале температур. Увеличение ширины этой полосы в диапазоне 170—195 К коррелирует с наличием на кривой ДСК [3] эндотермического пика в области 200 К (при нагревании образца). Этот пик авторы [3] связывают со стеклопереходом. По-видимому, это фазовый переход II рода. При дальнейшем увеличении температуры (200—220 К) полоса ν_b сужается от 11.8 до 8.0 см^{-1} . Это сужение примечательно еще и тем, что минимальное значение $\delta(\nu_b)$ фиксируется практически при той же температуре, что и минимальные значения $\delta(\nu_a)$ и $\delta(\nu_c)$, несмотря на то что при дальнейшем увеличении температуры полоса ν_b расщепляется. Такие температурные изменения $\delta(\nu_b)$ свидетельствуют об общности механизмов формирования контуров всех трех полос.

Таким образом, исследования температурных изменений контуров полос в спектрах комбинационного рассеяния МББА позволяют заключить, что для образцов, быстро охлажденных до температуры 170 К ($\nu_{\text{охл}} \sim 35 \text{ К/мин}$), последующее медленное нагревание ($\nu_{\text{нагр}} \sim 1 \text{ К/мин}$) приводит к полиморфным превращениям вблизи $T \sim 240 \text{ К}$. Результатом этого является упорядочивание структуры (кристаллизация) образца. Температурные изменения ширины полос в спектрах КР при нагревании быстроохлажденных жидкокристаллических веществ можно использовать для фиксации полиморфных превращений при переходах беспорядок \rightarrow упорядоченная структура.

Автор выражает признательность Л. Л. Кимтису, И. П. Пинкевичу, В. И. Шаблинскому за полезные дискуссии и помощь в проведении эксперимента.

- [1] Классен И. Ф., Погорелов В. Е., Саливон Г. И. // Вестник Киевского ун-та. 1979. В. 20. С. 9—12.
- [2] Буян Г. П., Классен И. Ф., Погорелов В. Е. // УФЖ. 1983. Т. 28. № 2. С. 263—268.
- [3] Jain P. C., Kaffle S. R. S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 129. P. 199—207.
- [4] Kirov N., Fontana M. P., Cavatorta F. // J. Mol. Struct. 1980. V. 59. P. 147—160.
- [5] Arendt P., Koswig H. D., Reich P., Pilz W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 75. P. 295—301.
- [6] Кимтис Л. Л., Мисюнас Г. А., Шаблинскас В. И., Алекса В. П. // ЦТЭ. 1986. № 5. С. 243—244.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
2 июля 1990 г.
В окончательной редакции
20 декабря 1990 г.

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ В СПЛАВЕ $ZrO_{0.41}H_{0.005}$

С. И. Морозов

Как известно, сплавы циркония с кислородом образуют ряд упорядоченных по кислороду субструктур ZrO_x в области $0.12 \leq x \leq 0.41$ [1]. При $x \approx 0.41$ особенности упорядочения кислорода таковы, что он занимает в основном каждый второй слой октаэдрических позиций (ОП) в ГПУ решетке металла [2] и решетка сплава $ZrO_{0.41}$ представляет собой, таким образом, «двухэтажную» структуру типа Me_2X [3]. В этом случае имеются два типа тетраэдрических позиций (ТП) — в заполненном кислородом «этаже» и в «этаже», в котором вероятность занятия ОП кислородом близка к нулю.

Исследования, проведенные в [2, 4] на сплавах $Zr-O-H$ методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) и нейтронографии, показали, что водород локализуется в ТП металлической решетки. Однако, по данным [2], водород располагается главным образом в ТП тех «этажей», ОП которых с наибольшей вероятностью заполнены кислородом, в то время как, по данным [4], водород равномерно распределен по ТП обоих типов. Наблюдаемые в этих работах пики локальных колебаний (ЛК) водорода с энергией $\epsilon \approx 140$ мэВ имеют большую собственную ширину на половине высоты ~ 30 мэВ. При этом ширина остается значительной и при $T = 80$ К после учета вклада многофононных (МФ) процессов [4].

Возможными причинами большой ширины локального уровня водорода в исследованных в [2, 4] сплавах могут быть взаимодействие Н—Н, расщепление пика из-за несимметричности ТП в силу неидеальности отношения c/a , а также влияние взаимодействия О—Н.

В настоящей работе приводятся результаты измерений колебательных состояний атомов внедрения сплава $ZrO_{0.41}H_{0.005}$ с малой концентрацией водорода, что исключает уширение пика ЛК водорода вследствие взаимодействия Н—Н. Спектр НРН на примесных колебаниях водорода и кислорода в этом сплаве приведен на рис. 1. Измерения проводились на спектрометре ДИН-1М, установленном на реакторе ИБР-30 [5].

Спектр состоит из трех особенностей. Примесный уровень $\epsilon_1 = 52$ мэВ связан с колебаниями атомов кислорода в матрице циркония. Рассеянию на атомах водорода отвечают две небольшие особенности $\epsilon_2 = 77$ и $\epsilon_3 =$