

ЛОКАЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ В МЕЗОФАЗЕ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА

© Н.Е. Домрачева, Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников, Ю.Ф. Зуев

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

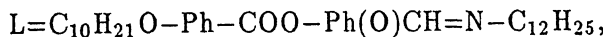
(Поступила в Редакцию 19 января 1995 г.)

В окончательной редакции 24 июля 1995 г.)

В области температур фазового перехода S_A-S_X металломезогена FeClL_2 ($L=C_{10}H_{21}O-Ph-COO-Ph(O)CH=N-C_{12}H_{25}$), установлено изменение реальной части диэлектрической проницаемости, характерное для размытых сегнетоэлектрических переходов. Эта диэлектрическая аномалия, по-видимому, обусловлена локальным упорядочением дипольных моментов (Fe-Cl) вдоль отдельных цепочек

$\begin{array}{c} | \\ \text{Fe} - \text{Cl} \dots \text{Fe} - \text{Cl} \dots \\ | \end{array}$, заполняющих смектическую плоскость. Энергия активации ($E = 0.09$ eV) низкочастотной релаксационной моды, определенная с помощью временной диэлектрической спектроскопии, совпадает с энергией активации процесса, определяющего уширение линии ЭПР. За релаксацию, наблюдаемую в ЭПР и диэлектрических спектрах, вероятнее всего, ответственно коррелированное по длине цепочки движение ионов хлора.

Большинство жидких кристаллов, являющихся важными объектами фундаментальных исследований и практических применений, состоит из органических молекул. В быстроразвивающейся новой области металлсодержащих жидких кристаллов (металломезогенов) [1] уже наметились первые успехи в получении хиральных ферроэлектриков (сегнетоэлектриков) с большой величиной спонтанной поляризации [2]. Недавно показано также [3], что жидкокристаллические комплексы ванадила могут образовывать благодаря межмолекулярной донорно-акцепторной координации линейную цепочечную структуру ($\dots V=O \dots V=O \dots$), сохраняющую, по-видимому, локальный полярный порядок в мезофазе. Этот порядок идентифицирован на основе данных ИК-спектра по частоте колебаний $V=O$ -группы. Вопрос о возможности обнаружения нехиральных жидкокристаллических ферроэлектриков является в настоящее время дискуссионным (см. [4]). В [5] сообщалось о получении первого мезогенного комплекса железа, содержащего полярную группу Fe-Cl. Ниже представлены данные диэлектрических и ЭПР-измерений для бисхелатного комплекса железа FeClL_2 , где



образующего смектические S_A и неидентифицированную S_X фазы в указанных температурных (К) интервалах: $C363S_X396S_A427I$, где C — кристаллическая, а I — изотропная фаза.

1. Экспериментальная часть

Синтез комплекса проводился аналогично указанному в [5], температуры фазовых переходов и тип мезофазы установлены с помощью поляризационного микроскопа и ДСК. Измерения ЭПР проводились на спектрометрах РЭ-1306 (X -диапазон) и РЭ-1308 (Q -диапазон). Изменение температуры (77–430 К) осуществлялось путем продувки паров азота. Температура регистрировалась медьконстантановой термопарой; стабильность и точность ее измерения были не хуже 1 К. Диэлектрические измерения проведены на временном диэлектрическом спектрометре, область частот 10^5 – 10^9 Гц. Принципы временной диэлектрической спектроскопии, методы анализа результатов и описание аппаратуры приведены в работах [6,7].

2. Результаты и их обсуждение

В низкотемпературной области (77–200 К) спектры ЭПР (X -, Q -диапазоны), а также мессбауэровские спектры полностью соответствовали спектрам ранее исследованного соединения FeClL_2 с лигандом $\text{L}=\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ [5]. Это позволяет сделать вывод об идентичном строении металломезогенов, а именно исследуемая система является гетерогенной, содержит 25% изолированных ромбических искаженных комплексов и 75% обменно-связанных через атомы хлора комплексов железа, образующих цепочки в смектических слоях (с относительно слабым искажением ближайшего октаэдрического окружения иона железа).

В области температур 200–430 К проведено исследование ширины линий ЭПР. В Q -диапазоне спектр имел простой вид и состоял из одной линии с g -фактором $g = 2$. Форма линии близка к лоренцевой. Температурная зависимость ширины этой линии приведена на рис. 1, а. Видно, что при повышении температуры линия существенно уширяется, под-

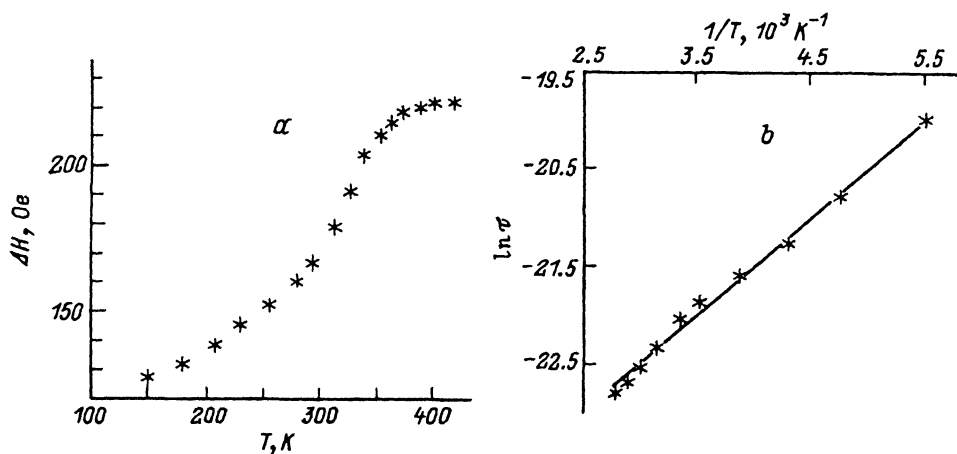


Рис. 1. Температурный ход ширины линии ЭПР Fe^{3+} (а) и аррениусовская зависимость времени ЭПР релаксации (б).

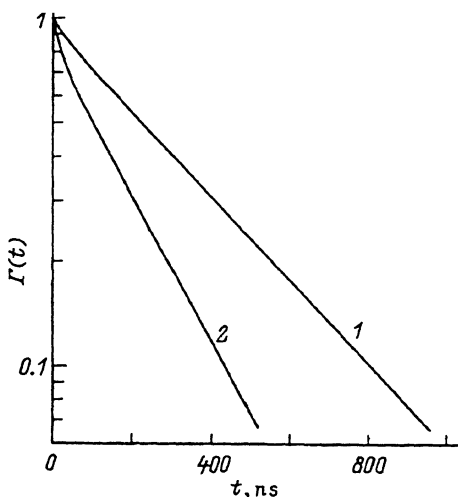


Рис. 2. Вид функции дипольной корреляции для $T = 339$ (1) и 402 К (2).

чиняясь в интервале $150\text{--}360$ К экспоненциальному закону (рис. 1, б):

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp -E/kT. \quad (1)$$

Такая зависимость характерна для механизма релаксации, предложенного в [8] для объяснения уширения линий ЭПР Mn^{2+} в NaCl , который обусловлен прыжками вакансий вблизи парамагнитной примеси (реориентациями дипольного комплекса парамагнитная примесь-вакансия). Аналогично объяснено температурное уширение линий ЭПР Gd^{3+} , замещающего Ca^{2+} в CaF_2 [9]. В выражении (1) $\tau^{-1} \pi \sqrt{3} (g\beta/h) \Delta H$ и соответствует частоте прыжков вакансий около парамагнитного центра. E — высота барьера, g — эффективный g -фактор, β — магнетон Бора, h — константа Планка, ΔH — уширение (пик-пиковой) ширины линии из-за движения.

Из сопоставления экспериментальных значений (рис. 1, б) с выражением (1) найдены параметры $\tau_0^{-1} = 0.13 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ и $E = 0.09 \text{ eV}$. Исходя из строения мезокомплекса [5], разумно связать τ^{-1} либо с прыжками иона Cl^- , либо с ориентационным движением дипольной пары Fe-Cl . В обоих вариантах движения диполей должны проявляться в диэлектрическом спектре.

Анализ диэлектрических измерений, проведенных на временном диэлектрическом спектрометре, непосредственно во временной области позволил получить экспериментальные результаты в виде функций диэлектрического отклика $\varphi(t)$, однозначно связанных с комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^*(\omega)$ преобразованием Фурье-Лапласа

$$\varepsilon^*(\omega) = i\omega L[\varphi(t)], \quad (2)$$

где L — оператор преобразования. Функция $\varphi(t)$ в свою очередь связана с макроскопической функцией дипольной корреляции $\Gamma(t)$ соотношением

$$\Gamma(t) = 1 - [\varphi(t) - \varepsilon_{00}] / [\varepsilon_s - \varepsilon_{00}], \quad (3)$$

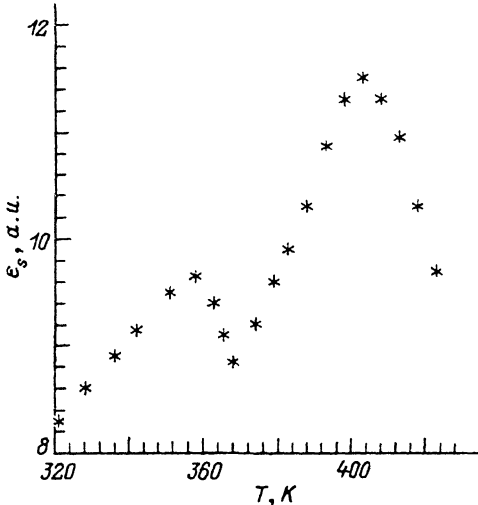


Рис. 3. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости.

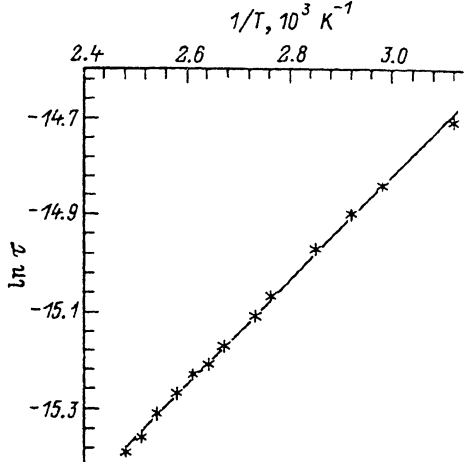
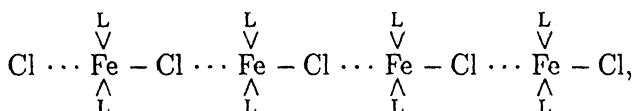


Рис. 4. Аррениусовская зависимость времени диэлектрической релаксации.

где ϵ_{00} и ϵ_s — соответственно значения диэлектрической проницаемости на бесконечно высоких и бесконечно низких частотах (по сравнению с частотами релаксационных процессов). Характерный вид полученных $\Gamma(t)$ приведен на рис. 2.

Температурная зависимость ϵ_s имеет сложный вид и состоит (рис. 3) из двух размытых пиков в области температур фазовых переходов S_A-S_X и S_X-C . Наблюдаемый ход температурной зависимости реальной части диэлектрической проницаемости ϵ_s характерен для размытых сегнетоэлектрических переходов [10]. Как показано в [5], структурная организация большей части вещества в области $T < T_c$ соответствует линейным цепочкам



расположенным в смектических слоях. Мы полагаем, что наблюдаемая диэлектрическая аномалия связана с локальным (вдоль цепочек) упорядочением дипольных моментов связей Fe—Cl. При понижении температуры в S_A фазе вращательное движение молекул относительно длинных осей L — Fe — L замедляется и возникают благоприятные условия для образования сравнительно устойчивых межмолекулярных донорно-акцепторных связей — Cl ··· Fe. По-видимому, именно образование химической связи определяет в первую очередь наблюдаемый фазовый переход. Хотя возможно также проявление и обычных механизмов упорядочения диполей, поскольку движение иона Cl в эффективном двухминимумном потенциале Fe—Cl ··· Fe подобно движению водорода между кислородами O—H ··· O в сегнетоэлектрике типа KDP [10]. Измерения в сильных электрических полях позволят в дальнейшем уточнить природу фазового перехода.

Диэлектрические измерения, проведенные в интервале температур 293–427 К, показывают (рис. 2), что проявляются два релаксационных процесса. Один из них характеризуется временами релаксации 18–28 ns (высокочастотный), второй — 170–400 ns (низкочастотный); при этом амплитуда второго существенно (в 5–15 раз в зависимости от температуры) превышает амплитуду первого. Низкочастотный механизм релаксации (при $T < 403$ К, характеризуется энергией активации $E = 0.09$ eV и описывается уравнением Дебая с временем релаксации $\bar{\tau}$, зависящим от температуры по экспоненциальному (аррениусовскому) закону

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 \exp(E/kT), \quad (4)$$

где $\bar{\tau}_0 = 15 \cdot 10^{-9}$ s (рис. 4).

Таким образом, наиболее сильная релаксационная мода, связанная с реориентацией диполей (Fe–Cl), проявляется как в диэлектрических, так и в ЭПР-спектрах.

Сравнительно низкая частота и малая энергия активации этой релаксационной моды не позволяет отнести ее к поворотным движениям относительно длинной оси индивидуального комплекса (релаксационные частоты которых ~ 1 GHz [11]) или коллективным поворотным модам, энергия активации которых на порядок выше [12]. За релаксацию, наблюдаемую в ЭПР и диэлектрических спектрах исследованного соединения, вероятнее всего, ответственны коллективные, коррелированные по длине цепочки прыжки ионов хлора в двухъямных потенциалах, создаваемых соседними ионами железа. Эти прыжки должны приводить как к изменению направления дипольного момента цепочки, так и к модуляции величины параметра тонкой структуры в спин-гамильтониане, описывающем спектр ЭПР.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Hudson S.H., Maitlis P. Chem. Rev. **93**, 3, 861 (1993).
- [2] Baena M.J., Barbera J., Espinet P., Escurra A., Ros M.B., Serrano J.L. J. Am. Chem. Soc. **116**, 5, 1899 (1994).
- [3] Serrete A., Carroy P.J., Swager T.M. J. Am. Chem. Soc. **114**, 5, 1887 (1992).
- [4] Tournilhac F., Blinov L.M., Simon J., Yablonsky S.V. Nature **359**, 2, 621 (1992).
- [5] Домрачева Н.Е., Галяметдинов Ю.Г., Манапов Р.А., Просвирина А.В., Овчинников И.В., Хаазе В., Кризар К. ФТТ **36**, 8, 2154 (1994).
- [6] Fel'dman Yu.D., Zuev Yu.F., Polygalov E.A., Fedotov V.D. Colloid and Polymer Sci. **270**, 8, 768 (1992).
- [7] Andrianov A., Chepurnov A., Polygalov E., Romanychev G., Ermolina I., Zuev Y., Fedotov V., Fel'dman Y., Krol I., Milgotin B., Garti N. In: The Dielectric Society. Annual Meeting. University of Kent at Canterbury (1993). P. 16.
- [8] Watkins G.D. Phys. Rev. **113**, 1, 91 (1959).
- [9] Franklin A.D., Crissman J.M., Young K.F. J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 8, 1244 (1975).
- [10] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М. (1981). 728 с.
- [11] Schonfeld A., Kremer F., Zentel R. Liq. Cryst. **13**, 3, 403 (1993).
- [12] D'Fuentes M.B., Perez Yubindo M.A., Zubia Y., Peres Iglesias T., Seoane A. Liq. Cryst. **16**, 6, 1051 (1994).