

На правах рукопису

УДК 535.34; 539.196

ЕСТРЕЛА-ЛЬОПІС Ірина Борисівна

**ПРОЯВ ПОЛІМОРФІЗМУ РІДКИХ КРИСТАЛІВ
В СПЕКТРАХ КОМБІНАЦІЙНОГО
РОЗСІЯННЯ СВІТЛА**

Спеціальність — 01.04.05

Оптика, лазерна фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертацією



00739468 (.)

Робота виконана в Київському університеті ім. Тараса Шевченка.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
професор Погорелов В. Є.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Пінкевич І. П.

доктор фізико-математичних наук,
Артамонов В. В.

Провідна установа — Інститут фізики НАН України

Захист дисертації відбудеться «27» травня 1996 р. о 14.30 на засіданні спеціалізованої ради Д 01 01 22 по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою: 252022, Київ-22, МСП, проспект Глушкова, 6, фізичний факультет, ауд. 200.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Автореферат розісланий 21 квітня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
доктор фізико-математичних наук

Охр.менко Б. А.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми Дослідження структури мезоморфних речовин та можливостей реалізації різноманітних фазових перетворень в рідких кристалах (РК) має велике значення не тільки для подальшого розвитку загальної теорії фазових перетворень, але й для практичного застосування рідко-кристалічних (р/к) систем в приладах відображення інформації та температурних індикаторах. Здатність мезогенних речовин зберігати р/к властивості у переохолоджених станах відкриває нові області застосування РК при дуже низьких температурах (холодильна техніка, кріобіологія та медицина). Крім того, завдяки структурній різноманітності переохолоджені р/к системи можуть застосовуватись для моделювання композитних матеріалів.

Зв'язок поліморфізму РК з конформаційними перетвореннями молекул і термічною передісторією зразка відкриває можливість пошуку та створення матеріалів з напередзаданими властивостями в необхідних температурних інтервалах.

Результати досліджень твердофазного поліморфізму структурними та термодинамічними методами суперечливі (має місце різниця в ідентифікаціях та числі одержаних фаз). В той же час молекулярна спектроскопія надає можливість відслідкувати вплив фазових перетворень на окремі фрагменти молекул та на їх конформацію. Така інформаційність визначає необхідність використання коливальної спектроскопії для атестації твердих фаз і слідування за їх структурною еволюцією. Слід відмітити при цьому майже повну відсутність робіт по спектральним проявам поліморфізму (зсув та уширення коливальних смуг, які відповідають внутрішньомолекулярним коливанням) в мезоморфних системах.

Мета роботи - аналіз проявів в спектрах комбінаційного розсіяння (КР) структурних особливостей систем, здатних утворювати РК фазу; детальне дослідження зв'язку твердофазного поліморфізму РК з термічною передісторією мезогенних систем; виявлення механізмів впливу поліморфних перетворень на параметри спектрів КР.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в тому, що в ній вперше:

- на підставі детального дослідження спектрів КР в широкому температурному інтервалі встановлено чітку кореляцію між параметрами форми коливальних смуг та структурними особливостями твердих фаз п-р-метоксибензиліден-р'-бутиланіліну (МББА).
- отримані фазові діаграми поліморфних перетворень МББА при проміжних швидкостях охолодження та проаналізовано вплив термічної передісторії на поліморфізм РК.
- запропоновано методику прогнозування поліморфних перетворень і ідентифікації фазових станів для широкого класу РК в залежності від їх температурної передісторії.
- досліджено динаміку конформаційних перетворень при різноманітних фазових переходах і розраховано твіст-кути бензиліденанілінового ядра для всіх твердих модифікацій МББА, енергетичні бар'єри між конформерами та фазовий склад.
- встановлено, що нематична фаза являє собою термодинамічно-рівноважну суміш трьох конформерів з твіст-кутами 44.4° , 50.2° і 59° . Причому значення твіст-кутів та кількісний склад цих конформерів однозначно визначається температурою передісторією.
- встановлено, що домінуючим механізмом формування коливальних смуг є неоднорідне уширення при швидкому охолодженні, а також уширення, обумовлене складним конформаційним складом різноманітних фаз МББА.
- експериментально встановлено й теоретично обґрунтовано, що, незважаючи на різні механізми формування контурів смуг для аморфної та нематичної фаз, їх ширини повинні співпадати.

Науково-практичне значення роботи. Встановлені структурно-спектральні закономірності дозволяють без використання комплексних досліджень (структурно-термодинамічних) проводити ідентифікацію фазових станів і прогнозування структурної еволюції для широкого класу РК, які мають у своєму складі бензиліденанілінове ядро, та для органічних молекул, які містять в собі два бензольних кільця.

Отриманий зв'язок між динамікою конформаційних перетворень, структурною еволюцією та термічною передісторією зразка, а також запам'ятовування нематичною фазою своєї передісторії відкриває можливості цілеспрямованого конструювання фазових станів, суміші різних фаз з наперед заданими властивостями в необхідних

температурних інтервалах.

Практична цінність визначається також значимістю самого об'єкта дослідження. Вивчення переохолоджених станів РК дозволяє зробити твердження про збереження рідкокристалічних властивостей при низьких температурах. Швидке охолодження мезофаз не руйнує їх характеристик в пристроях різного типу, а наступне нагрівання відновлює їх робочі параметри, що дуже цінно в прикладному аспекті.

Проведені дослідження динаміки фазових переходів та можливостей реалізації різноманітних фазових перетворень в рідких кристалах мають велике значення для подальшого розвитку загальної теорії фазових перетворень.

На захист виносяться такі основні положення:

1. Спектрально-структурні закономірності в мезогенних системах, які зв'язують параметри форми коливальних смуг зі структурними особливостями фазових станів (ступінь неупорядкованості, конформаційні кути, енергетичні бар'єри між конформаціями, кількісний фазовий склад).
2. Механізми формування коливальних смуг при комбінаційному розсіянні світла в нематіку, переохолодженому нематіку, склі, кристалічних фазах МББА.
3. Динамічна модель фазових переходів.
4. Методика прогнозування структурної еволюції та ідентифікації фазових станів для широкого класу РК в залежності від їх температурної передісторії.

Внесок автора. Всі дослідження, результати яких викладені в даній роботі, виконані самим автором. Внесок дисертанта також полягає в плануванні та постановці експерименту, в експериментальних вимірах, в обробці результатів та їх обговоренні.

Апробація роботи.

Основні результати роботи доповідались і обговорювались на XX Всесоюзному з'їзді зі спектроскопії (Київ, 1988), Українсько-французькому симпозиумі "Конденсована речовина: наука та індустрія" (Львів, 1993), Українських конференціях "Структура

і фізичні властивості неупорядкованих систем" (Львів, 1993), XI та XII республіканських школах-семинарах "Спектроскопія молекул та кристалів" (Харків, 1993; Ніжин, 1995), Міжнародній конференції "Фізика в Україні" (Київ, 1993), XII Міжнародному семінарі з міжмолекулярної взаємодії та конформації молекул (Харків, 1994), XIV Міжнародній конференції з Раманівської спектроскопії (Гонконг, 1994), XV Міжнародній рідкокристалічній конференції (Будапешт, 1994), XXII Європейському конгресі з молекулярної спектроскопії (Ессен, 1994), III Різдв'янській конференції з фізики та хімії рідких кристалів (Київ, 1995), Європейській конференції з рідких кристалів: наука та технологія (Бовець, 1995), Міжнародній конференції "Оптична діагностика матеріалів та приладів для опти-, мікро- і квантової електроніки" (Київ, 1995), 50-му Міжнародному симпозиумі з молекулярної спектроскопії (Коламбус, 1995), II Міжнародному симпозиумі "Успіхи в структурованих та неоднорідних середовищах" (Москва, 1995), 7 Міжнародній конференції з молекулярних плівок (Анкона, 1995), VI Міжнародній конференції "Нелінійна оптика рідких і фоторефракційних кристалів" (Ая-Даніл, 1995).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 5 статей і 13 тез доповідей.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація викладена на 160 сторінках машинописного тексту, містить 27 малюнків і 9 таблиць. Бібліографія містить 141 найменування.

Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури і одного додатка.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані мета роботи та винесені на захист положення, їх наукова новизна і практичне значення.

У першому розділі представлено огляд літературних даних з головних особливостей молекулярної будови та міжмолекулярних взаємодій у МБА. Наведено дані, одержані по термодинамічним, рентгеноструктурним, нейтронографічним та спектральним методами вивчення твердофазного поліморфізму РК. На основі аналізу літературних даних були сформульовані задачі

дисертаційної роботи.

У другому розділі описані спектрально-обчислювальний комплекс і методика проведення спектральних вимірів, ґрунтовано вибір об'єкту досліджень.

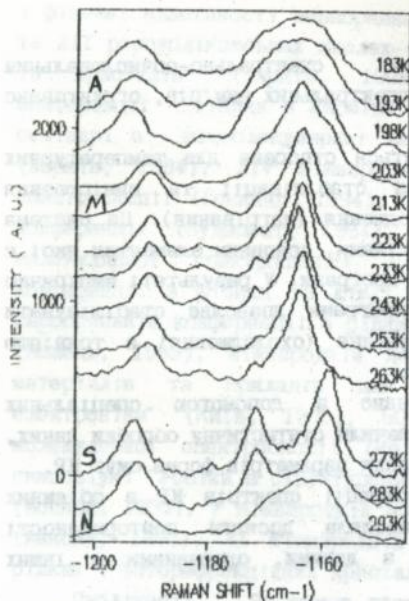
В цьому розділі обговорюється створена для температурних вимірів автоматизована система стабілізації та вимірювання температури та швидкостей охолодження (нагрівання). Ця система складається з температурної приставки, основним елементом якої є продувний кріостат, та керуючої програми. У результаті емпірично підібраний алгоритм керуючої програми дозволяє стабілізувати температуру та швидкість нагрівання (охолодження) з точністю 0.01 К та 0.5 К/хвил відповідно.

Аналіз результатів виконано з допомогою спеціальних комп'ютерних програм, які забезпечили статистичну обробку даних, розділення контурів КР та одержання параметрів форми смуг КР.

Розроблена технологія реєстрації спектрів КР в об'ємних рідкокристалічних зразках дозволяла досягти повторюваності результатів та узгодження їх з даними, одержаними в інших методах.

В третьому розділі подано результати досліджень структурного генезису неорієнтованого нематика МБА при різноманітних впливах на нього. Було досліджено температурні трансформації спектрів КР охолодженого з різними швидкостями охолодження ($V_{\text{охол}}$) МБА в циклах повільного нагрівання. Спектри було одержано в області частот від 1100 см^{-1} до 1600 см^{-1} і в температурному інтервалі 163–333 К.

Шокове охолодження об'ємного зразка виконувалось зануренням ковчези з МБА в посудину Дьюара з рідким азотом, де зразок витримувався 20 хвилини. Спектри КР реєструвалися в циклі повільного нагрівання. Як видно з трансформації спектрів КР (мал.1) та температурних залежностей частот (ν) і ширин (δ) коливальних смуг ($\nu_a=1573 \text{ см}^{-1}$, $\nu_b=1595 \text{ см}^{-1}$, $\nu_c=1625 \text{ см}^{-1}$, $\nu_d=1164 \text{ см}^{-1}$, $\nu_e=1193 \text{ см}^{-1}$) (мал.2) при температурі $T=203 \text{ К}$ усі п'ять досліджуваних смуг зсуваються у низькочастотну область і звужуються практично в 2 рази. Незвична поведінка залежності ширини від T та достатньо велика ширина смуги при $T < 203 \text{ К}$ обумовлена неоднорідно-структурним уширенням, яке зникається при переході в кристалічний стан (М). При цьому переході і спостерігається мінімум ширини смуг. Внесок неоднорідно-



Мал. I. Температурні зміни коливальних смуг МББА в циклі нагрівання після шокowego охолодження.

флуктуаціями потенціалу при орієнтаційно-трансляційному русі молекул. Тому при одержанні виразу для форми контурів смуг КР в А-фазі усереднення було проведено із статистичною функцією розподілу значень частотного зсуву $\Delta\omega_S$ по замороженому РК. Тоді для ширини смуги в А фазі маємо:

$$\delta_A = (2 \lg 2 \langle \Delta\omega_S^2 \rangle)^{1/2} \quad (1)$$

При цьому смуга набуває гаусової форми.

В N-фазі усереднення виконано по кутовим та поступальним координатам в гаусовою функцією розподілу й використанням методу кумулянтних середніх. Для ширини гаусової смуги в цьому випадку одержано:

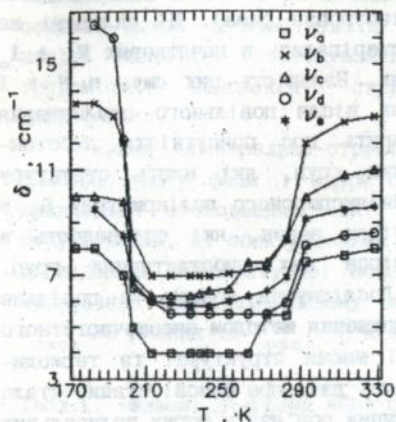
$$\delta_N = (2 \lg 2 \langle (\Delta\omega_S^2) \rangle)^{1/2} \quad (2),$$

де $\langle (\Delta\omega_S^2) \rangle$ усереднюються із статистичною функцією розподілу

структурного уширення в форму смуг складає приблизно 50%. Дійсно, при швидкому охолодженні при температурі, яка менша за температуру склопереходу (203 К), МББА утворює суміш фаз (А), яка є сумішню переохолодженого нематика (п/оN) та скла (G). Чутливість внутрішньомолекулярних коливань до переходів типу "порядок-непорядок" дала можливість ідентифікувати цей перехід.

Як видно з мал. I, 2 ширини та форми смуг для А-фази та нематика (N) співпадають, незважаючи на різну природу неоднорідного уширення для цих двох фаз. Для А-фази неоднорідне уширення пов'язане з просторовою неоднорідністю розподілу міжмолекулярних полів, а для N-фази - в

значень частотного зсуву $\Delta\omega_s$ по немагніту.



Мал.2. Температурні залежності ширин коливальних смуг МББА в циклі нагрівання після шокowego охолодження.

пройти, зафіксувати та уточнити ряд необоротних фазових перетворень та їх температури для випадку шокowego охолодження.

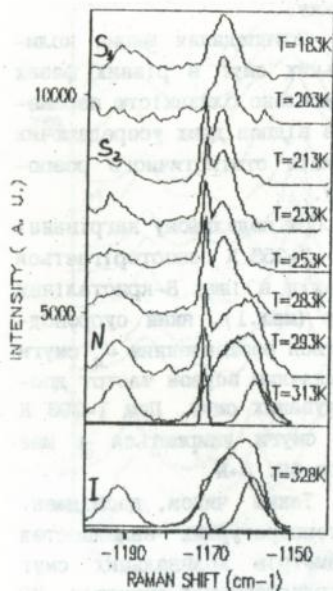
Для повільного охолодження були проведені аналогічні дослідження в циклах охолодження та нагрівання зі швидкостями охолодження та нагрівання 2 К/хвиль (мал.3,4) Усі смуги сильно звужені і при $T=203$ К скло-перехід не спостерігається. Використовуючи дані структурних досліджень, трансформації спектрів при цій температурі можуть бути інтерпретовані як оборотний ФП між двома кристалічними фазами S_1 і S_2 . В багатьох роботах кристалічні фази S_2 і S ототожнювались. Як видно з аналізу форм коливальних смуг, ці кристалічні фази мають різну структуру.

При повільному охолодженні спостерігається гістерезис ширин (мал.4). Низька температура ФП $N \rightarrow S_2$ ($T=263$ К) в порівнянні з температурою ФП $S_2 \rightarrow N$ швидше всього пов'язана з суттєвою перебудовою структури при цьому фазовому переході. Спектрально це проявляється у зникненні деяких смуг.

Співпадання ширин коливальних смуг в різних фазах обумовлено близькістю параметрів відповідних усереднюючих функцій статистичного розподілу.

При подальшому нагріванні при $T=253$ К спостерігається перехід в іншу S -кристалічну фазу (мал.1), який супроводжується розщепленням ν_d смуги та значним зсувом частот досліджуваних смуг. При $T=293$ К усі смуги уширюються і має місце ФП: $S \rightarrow N$.

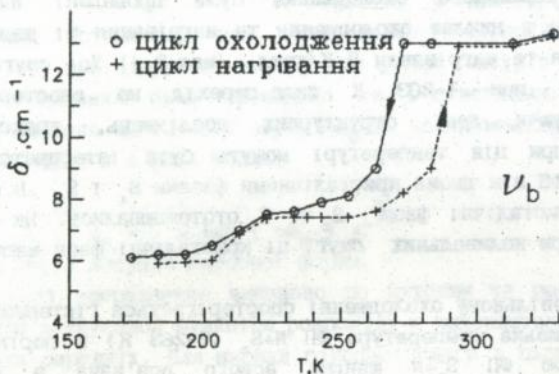
Таким чином, дослідження температурних залежностей параметрів коливальних смуг та трансформацій спектрів КР при малих швидкостях нагрівання дозволяє послідовно



Мал.3. Температурні зміни коливальних смуг МББА в циклі нагрівання після повільного охолодження.

На мал.3 видно потужні вузькі складові смуг у кінцевих N і I фазах (I-ізотропна фаза). Ці складові не спостерігались в початкових N₀ і I₀ фазах. Наявність цих смуг в N і I фазах після повільного охолодження говорить про присутність циботактичних груп, які мають структуру дрібнодисперсного полікристалу S₂ з розміром зерен, які співпадають з розміром цих циботактичних груп.

Досліджуючи шокове та повільне охолодження методом високочастотного КР і маючи структурні та термодинамічні дані про фазові стани, стало можливим пов'язати форму коливальних смуг із структурними особливостями МББА в рівноманітних фазах, а також уточнити схему фазових переходів. Одержані фази n/n, G, кристалічні фази M, S, S₁ і S₂, вихідний нематик N₀ та N-фаза, одержана після циклів охолодження та нагрівання, характеризуються цілком визначеними



Мал.4. Температурні залежності ширин коливальних смуг МББА при повільному охолодженні в циклах охолодження і нагрівання.

частотами, ширинами, відносними інтенсивностями смуг. При цьому фазові перетворення можуть супроводжуватись зникненням деяких коливальних смуг, їх розщепленням і т.ін. По цих спектральних ознаках можна ідентифікувати будь-яку з перерахованих фаз і навіть визначити співіснування деяких з них, не застосовуючи трудомісткі комплексні структурно-спектрально-термодинамічні дослідження.

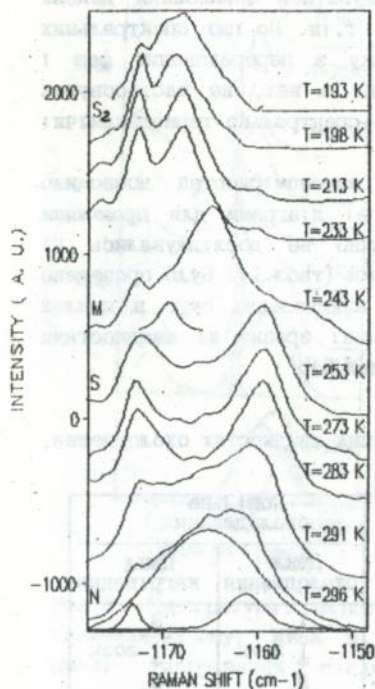
Знання спектрально-структурних закономірностей дозволило ідентифікувати фази і одержати фазові діаграми для проміжних швидкостей охолодження, які практично не досліджувались ні структурними, ні спектральними методами (табл.І). Було проведено дослідження температурної поведінки коливальних смуг в циклах нагрівання при попередньому охолодженні зразка зі швидкостями $V_{\text{охол}} = 25 \text{ К/хвил}$ та $V_{\text{охол}} = 13 \text{ К/хвил}$ (мал.5).

Табл.1. Фазові діаграми МБА при різних швидкостях охолодження.

Шокове охолодження	$V_{\text{охол}} =$	$V_{\text{охол}} =$	Повільне охолодження	
	25 К/хвил	13 К/хвил	Цикл охолодження	Цикл нагрівання
A	A	S ₂	I ₀	S ₁
↓ 203К	↓ 233К	↓ 243К	↓ 317К	↓ 203К
M	M	M	N ₀	S ₂
↓ 253К	↓ 263К	↓ 263К	↓ 263К	↓ 293К
S	S	S	S ₂	N
↓ 293К	↓ 293К	↓ 293К	↓ 203К	↓ 317К
N ₀	N	N	S ₁	I
↓ 317К				
I ₀				

Температурна поведінка параметрів коливальних смуг при $V_{\text{охол}} = 25 \text{ К/хвил}$ подібна їх поведінці при шоківому охолодженні. Але є ряд відмінностей. При $T < 203 \text{ К}$ спостерігалось співіснування А-фази з S₂-фазою. Температура скло-переходу (203 К) не співпадає з температурою переходу А-М. Крім того, змінюється температура ФП М+S. Виявилось, що вона залежить не тільки від $V_{\text{охол}}$, а й від $V_{\text{нагр}}$, часу відпалювання і т.п.. Це говорить про

метастабільність кристалічної М-фази.



Мал.5. Температурні зміни коливальних смуг МББА в циклі нагрівання після охолодження із швидкістю $V_{\text{охл}} = 13$ К/мин.

В залежності від швидкості охолодження при температурі нижчій від температури склування можна отримати кілька співіснуючих фракцій (S_2 , G та п/оN). В залежності від кількісного співвідношення цих фракцій, яке залежить від $V_{\text{охл}}$, можлива реалізація тієї чи іншої фазової діаграми (табл.І). Так, наприклад, переважання А-фази (G + п/оN) над S_2 фазою приводить до того, що відбувається серія ФП; схожих на ті, які відбуваються після шокowego охолодження. Різниця лише в значенні температур фазових переходів, що залежать від термічної передісторії.

Температурні трансформації спектрів КР при $V_{\text{охл}} = 13$ К/хвил значно відрізняються від їх поведінки при шоквому охолодженні (мал.5). Як і при повільному охолодженні, ми спостерігаємо вузькі смуги, характерні для S_2 фази. Але на відміну від повільного охолодження біля 11% скла встигає сформуватися. Це проявляється в структурній еволюції зразка. При $T = 243$ К фіксується неспостережувані раніше ФП $S_2 \rightarrow M$ (мал.5). При повільному охолодженні S_2 існувала до $T = 293$ К і переходила в нематик.

Як і для повільного охолодження, при проміжних швидкостях охолодження кінцеві N-фази мають циботактичні групи. З підвищенням $V_{\text{охл}}$ їх кількість зменшується.

Дослідження коливальних смуг при різних швидкостях охолодження дає можливість прогнозувати структурну еволюцію та ідентифікувати фазові

Наявність навіть невеликого відсотку скла в сформованій кристалічній фазі приводить до фазової діаграми, відмінної від тієї, яка має місце при повільному охолодженні, незважаючи на переважання кристалічної фракції. Таким чином, реалізуються наступні ФП: $S_2 + M \rightarrow S + N$ (табл. I).

Крім того, в залежності від передісторії ми можемо в різних температурних інтервалах отримувати в різноманітних пропорціях ті чи інші фази. Зменшуючи $V_{\text{охол}}$, можна зміщувати температури ФП в високотемпературну область (табл. I). Варіюючи час відпалювання, початкову та кінцеву температури охолодження і $V_{\text{нагр}}$, можна змінювати кількісний склад співіснуючих фаз.

Все вище згадане може відноситись не лише до МББА, а й до інших РК, які мають бензилденанілінове ядро, оскільки коливальні смуги в досліджуваній області частот можна зв'язати з деформаційними і валентними коливаннями бензолних кілець, анілінового мостика.

Четвертий розділ присвячений аналізу динаміки фазових перетворень та структурних особливостей МББА в різних фазових станах. З цією метою було досліджено спектри КР охолодженого МББА в температурних областях фазових перетворень з температурним кроком 0.5–1 К. Спектри КР реєструвались з кроком 0.1–0.2 см^{-1} . Така прецезійність дозволила з великою точністю проаналізувати форму смуг і їх динаміку при фазових переходах.

Відмінність властивостей різних кристалічних станів пов'язують з поворотним ізомеризмом МББА, який суттєво впливає на положення та форму деяких коливальних смуг в спектрах КР. Аналіз показує, що частота деформаційного коливання CCH ($\nu_d = 1164 \text{ см}^{-1}$) залежить від твіст-кута θ між площиною анілінового кільця та площиною $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ містка:

$$\nu_d = \nu_0 - B \{ \exp(-C \tau(\theta)) \}, \quad (3)$$

де τ – відстань між двома незв'язаними атомами водню, які належать до бензолного кільця та $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ містка, $\nu_0 = 1177 \text{ см}^{-1}$, B та C – сталі величини, які можна визначити дослідним шляхом.

За допомогою співвідношення (3) для різних фаз були одержані різні значення цього кута. Все це дозволило по спектрах КР в області ν_d -частот визначити складний фазовий склад МББА.

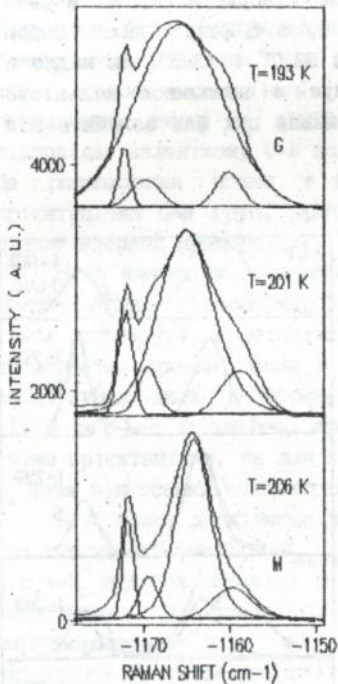
Для отримання інформації про динаміку конформаційних трансформацій при переході А+М було проведено детальні дослідження в області температур 170–213 К. Встановлено, що

після шокowego охолодження при $T < 203$ К, МББА набуває структури переохолодженого нематика в якому, як і в N-фазі, існує два основних конформери з твіст-кутами 44.4° і 59° з однаковим пропорційним співвідношенням кількості цих конформерів в обох станах. Подальше нагрівання до 193 К спричинює фазові перетворення: $p/oN \rightarrow S$ та $p/oN \rightarrow G$, які супроводжуються появою вузьких смуг фази S та зростанням твіст-кута 44.4° на 9° . Це обумовлює менш щільну упаковку молекул G-фази і, відповідно, послаблення міжмолекулярної взаємодії. Це, в свою чергу, дозволяє зрозуміти звуження усіх п'яти досліджуваних коливальних смуг при цьому ФП (табл.2). А співпадання ширин для G-фази та аморфної фази, одержаної при $V_{\text{окол}} = 25$ К/хвил, говорить про те, що при цій швидкості охолодження A-фаза являє собою склофазу. Це корелює з ДСК дослідженнями, які із падінням $V_{\text{окол}}$ спостерігали переважання фракції G-фази над фракцією p/oN .

Табл.2. Порівняльні дані по ширинах смуг КР для різних фаз МББА

$\delta, \text{см}^{-1}$ ν	$\delta_{p/oN}$	δ_a	$\delta_{v=25}$ ($T < 203$ К)	δ_N	δ_I
ν_a	7.5	6.5	6.3	7.5	8.0
ν_b	13.3	12.0	10.4	13.0	13.2
ν_c	11.2	9.0	8.5	11.0	11.0
ν_d	15.8	14.5	14.5	-	-
ν_e	10.5	8.5	9.0	10.0	10.0

В G-фазі в смузі ν_d можна виділити 4 компоненти (мал.6). Три з них мають малу інтенсивність і пригаданні фракції стабільного кристалу S та кристалу S_2 , яка виникає за умови повільного охолодження зразка. Визначення із співвідношення інтегральних інтенсивностей компонент смуги ν_d кількісного складу співіснуючих фаз в області температур 193-198 К дало такий результат: G-фаза - 88%, S-фаза - 4%, S_2 -фаза - 8%. При $T < 193$ К: p/oN -фаза - 92% та S_2 -фаза - 8%. В цій області існування фракції p/oN відбуваються релаксаційні конформаційні перетворення, наявність яких передбачалась для обґрунтування квазіпружного розсіяння світла.

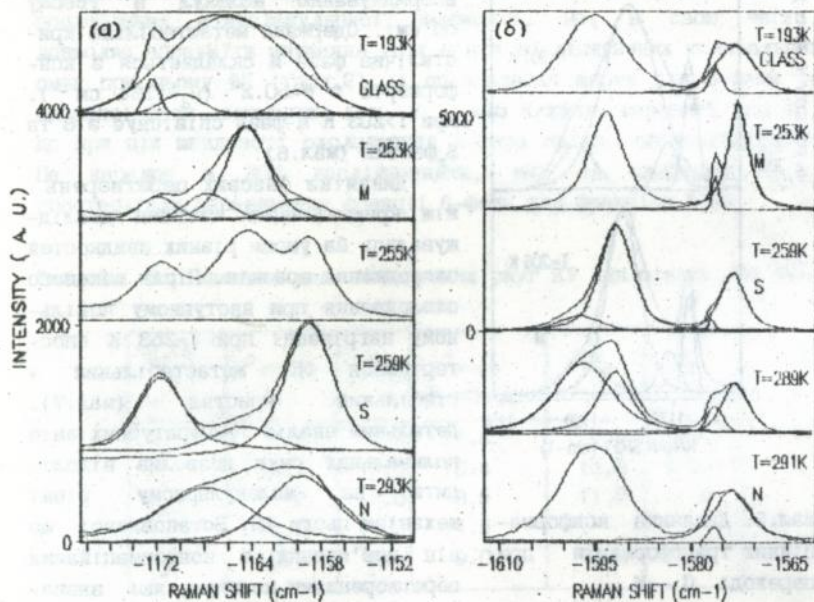


Мал.6. Динаміка конформаційних трансформацій при переході $G \rightarrow M$.

Як видно з мал.6 при $T=203$ К відбувається перехід: $G \rightarrow M$. Він супроводжується поступовим звуженням усіх досліджуваних смуг. Було встановлено, що кристалізація відбувається не шляхом утворення зародків, а завдяки поступовому впорядкуванню молекул в усьому об'ємі. Одержана метастабільна кристалічна фаза M складається з конформерів з $\theta=50.2^\circ$ ($\nu_d=1164$ cm^{-1}). При $T>203$ К M -фаза співіснує з S та S_2 фазами (мал.6).

Динаміка фазових перетворень між кристалічними станами досліджувалась за умови різних швидкостей охолодження зразків. Після шокowego охолодження при наступному повільному нагріванні при $T=253$ К спостерігався ФП: метастабільний \rightarrow стабільний кристал (мал.7). Детальний аналіз температурних змін коливальних смуг дозволив відслідкувати на молекулярному рівні механізм цього ФП. Встановлено, що він пов'язаний з конформаційними перетвореннями молекул, які визнають іншу упаковку нової фази. Нагрівання зразків після попереднього охолодження тривіальним чином збільшує рухливість не тільки цілих молекул, але і їхніх фрагментів. Це сприяє встановленню метастабільних та стабільних рівноважних станів. При цьому мінімізація вільної енергії системи відбувається за умови створення такої форми молекул, яка забезпечує зручність для упаковки повороти навколо одинарних зв'язків. В процесі ФП: $M \rightarrow S$ частина молекул з $\theta=50.2^\circ$ ($\nu_d=1164$ cm^{-1}) перетворюється в конформери з $\theta=82.7^\circ$ ($\nu_d=1171$ cm^{-1}) і $\theta=43.3^\circ$ ($\nu_d=1159$ cm^{-1}). Це підтверджується зростанням інтегральної інтенсивності двох смуг (1171 cm^{-1} , 1159 cm^{-1}) за рахунок третьої та сталістю інтегральних інтенсивностей усіх

трьох смуг (мал.7а). Все це дозволяє стверджувати, що М-фаза складається з конформерів з $\theta=50,2^\circ$, а S-фаза являє собою суміш двох конформерів з твіст-кутами $82,7^\circ$ і $43,3^\circ$. Як видно з мал.7а при $T>251$ К S-фаза співіснує в невеликою кількості М-фази, причому кількісне співвідношення цих фаз залежить від термічної передісторії.



Мал.7. Динаміка конформаційних трансформацій для областей частот: (а) $1150-1180$ cm^{-1} і (б) $1560-1620$ cm^{-1} в температурному інтервалі 193-293 К.

Із співвідношення інтегральних інтенсивностей було визначено енергетичний бар'єр між різними конформерами. Наприклад, енергетичний бар'єр між двома конформерами, які складають S-фазу становить 0,35 ккал/моль. Це значення добре корелює з енергетичним бар'єром, який відповідає енергії активації внутрішнього обертання бензолних кілець в МББА.

Існує багато припущень про різницю в структурі М і S фаз.

Наш аналіз підтверджує ту гіпотезу, яка стверджує, що різниця між цими фазами обумовлена різною конформаційною структурою бензиліденанілінового ядра. Окрім різниці в значенні твіст-кутів існує також відмінність в орієнтаціях C=N груп. Дійсно, розщеплення смуги ν_a (1573 см^{-1} і 1575 см^{-1}) (мал.7б), яка відповідає валентному C=N коливанню, чітко фіксується в досліді. Це розщеплення можна в днести до конформерів з різними орієнтаціями C=N груп, причому в різних фазах вони існують в різних масових пропорціях.

За допомогою формули (3) та детального аналізу температурних трансформацій коливальних смуг було визначено також структуру кристалічних фаз, одержаних при повільному охолодженні зразка. Фази S_1 і S_2 на відміну від S-фази являє собою суміш двох конформерів з $\theta=59^\circ$ (1169 см^{-1}) і $\theta=82.7^\circ$ (1172 см^{-1}) і з однією переважною орієнтацією C=N груп, а не двома орієнтаціями, як для S-фази (мал.7б). Відрізняються ж S_1 та S_2 фази відносними концентраціями цих двох конформерів (мал.3).

Було також досліджено динаміку ФП між кристалічними фазами, які спостерігались при $V_{\text{охол}} = 2$ та 13 К/хвил. Динаміка ФП: $S_2 \rightarrow M$ і $S_1 \leftrightarrow S_2$ подібна динаміці фазового перетворення M+S при шоківому охолодженні. Ці фазові переходи пов'язані з конформаційними перетвореннями. Для ФП: $S_2 \rightarrow M$ ($T=243$ К) при незмінній інтегральній інтенсивності складної смуги ν_a спостерігається ріст конформерів з $\theta=50.2^\circ$ (1164 см^{-1}) за рахунок зниження кількості конформерів, характерних для S_2 -фази (мал.5). При $T > 243$ К ми маємо суміш S_2 і M фаз. А для ФП: $S_1 \leftrightarrow S_2$ ($T=203$ К) конформери з твіст-кутом 59° (1168 см^{-1}) частково перетворюються у конформери з кутом 82.7° (1171 см^{-1}). Ріст однієї фракції за рахунок іншої підтверджується сталістю відносною інтегральною інтенсивності складної смуги ν_a в області ФП.

Дослідження властивостей ФП $S_2 \rightarrow N$ і $S \rightarrow N$ дозволило прослідкувати динаміку структурних трансформацій і встановити механізми формування коливальних смуг у нематичній фазі. Було встановлено, що значне уширення смуг (мал.2) в N-фазі пов'язане не тільки з більшим розпорядкуванням (механізм неоднорідного уширення), але й зі складним конформаційним складом МББА (перекриття смуг, які відповідають трьом конформерам N-фази). Перекриття смуг може приводити як до симетричних смуг (наприклад: $\nu_b=1595$ см^{-1}), так і до явно асиметричних смуг

(наприклад: $\nu_d = 1164 \text{ см}^{-1}$) (мал.7). Детальне дослідження трансформації коливальних смуг при цьому ОП дозволило коректно розділити складні контури смуг на складові в N-фазі. Було встановлено, що нематична фаза (N_0) являє собою термодинамічно-рівноважну суміш трьох конформерів з твіст-кутами 44.4° , 50.2° і 59° . Значення твіст-кутів та кількісний склад цих конформерів однозначно залежать від термічної передісторії зразка (мал.3, 5, 7). Лише досить довге відпалювання дозволяє відновити вихідну N_0 -фазу. Тільки для випадку шокowego охолодження, при якому не відбувається руйнування мезофазы, кінцева N-фаза співпадає за своєю структурою з початковою N_0 -фазою.

Детальне дослідження динаміки поліморфних перетворень та встановлення кореляції між параметрами коливальних смуг і структурними особливостями тієї чи іншої фази при різних швидкостях охолодження дозволили визначити пропорції складного фазового складу речовини в певних температурних інтервалах, отримати детальну діаграму фазових перетворень та інформацію про механізми формування коливальних смуг.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Встановлено спектрально-структурні закономірності, що зв'язують параметри форми коливальних смуг зі структурними особливостями фазових станів, і одержано фазові діаграми поліморфних перетворень за різних швидкостей охолодження зразків.
2. Розроблено методику ідентифікації та прогнозування структурної еволюції фазових станів, кількісного складу співіснуючих фаз та їх температурної області співіснування в залежності від передісторії зразків для широкого класу рідких кристалів.
3. Встановлено, що домінуючим механізмом формування коливальних смуг в нематичних та аморфних фазах є неоднорідне-структурне уширення (внесок біля 50%). Експериментально встановлено та теоретично обґрунтовано, що незважаючи на різні механізми неоднорідного уширення для цих двох фаз, ширини і форми коливальних смуг повинні співпадати. Ще одним механізмом формування є уширення, зумовлене складним конформаційним

- складом фазового стану, за рахунок перекриття коливальних смуг, що відповідають різним конформерам. Це приводить до появи як симетричних, так і асиметричних смуг.
4. Визначено молекулярний механізм фазових перетворень у мезоморфних середовищах та роль у ньому конформаційних перетворень молекул. З аналізу параметрів контурів смуг КР розраховано конформаційні кути для всіх досліджуваних фаз, кількісний фазовий склад та енергетичний бар'єр між твердими модифікаціями МББА.
 5. Вперше встановлено, що нематична фаза являє собою термодинамічно-рівноважну суміш трьох конформерів з твіст-кутами 44.4° , 50.2° і 59° . Значення твіст-кутів та кількісний склад цих конформерів однозначно залежать від термічної передісторії зразка. Мезофаза пам'ятає свою передісторію протягом довгого часу.
 6. Виявлено релаксаційні переходи між різноманітними конформаційними станами молекули у переохолодженому нематіку, передбачені для пояснення квазіпружного розсіяння світла.

**Основні положення дисертації
оприлюднено в таких роботах**

1. Кравец Н.Н., Погорелов В.Е., Саливон Г.И., Сушия В.Н., Эстрела-Льопис И.Б. Молекулярная релаксация в многоатомных чистых жидкостях и их разбавленных растворах. В сб. "Спектроскопия неметаллических кристаллов". Киев, 1990, С.135-142.
2. Погорелов В.Е., Эстрела-Льопис И.Б. Структурна релаксация та поліморфні переходи в переохолодженому МББА. УФЖ, 1994, т.39, №9-10, С.986-987.
3. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. The development of structural peculiarities of supercooled MBBA in Raman spectra contours. J. Mol. Struct., 1995, v.348, P.269-272.
4. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Structural peculiarities and phase transitions of MBBA with different thermal pre-history. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1995, v.265, P.237-248.
5. Pogorelov V.Ye., Lizengevich A.I., Estrela-Llopis I.B., Vinijchuk A.V., Atamaz N.A., Hodgeleva E. Molecular

- relaxation in condensed media. Proc. of International conference "Physics in Ukraine". Kiev, 22-27 June 1993, p.107-110.
6. Погорелов В.Е., Саливон Г.И., Фридман И.Б. (Эстрела-Льопис И.Б.). Молекулярная релаксация при специфических межмолекулярных взаимодействиях в жидкой фазе. Тез. докл. XX Всесоюзного съезда по спектроскопии. Киев, 20-24 сентября 1988, С.37.
 7. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. The development of structural transformation in Raman spectra contours in supercooled liquid crystals. Abstracts of Ukrainian-French symposium "Condensed matter: science and industry", Lviv, 20-27 February 1993, p.209.
 8. Погорелов В.Е., Эстрела-Льопис И.Б., Кривинский В.Н. Структурные особенности аморфных фаз переохлажденных жидких кристаллов. Тез. докл. I Украинской конференции "Структура и физические свойства неупорядоченных систем". Львов, 12-16 октября 1983, С.75.
 9. Погорелов В.Е., Эстрела-Льопис И.Б., Кривинский В.М. Структурні особливості переохладжених рідких кристалів. Тез. доп. XI Республіканської школи-семинару "Спектроскопія молекул та кристалів". Харків, 10-16 травня 1983, С.82.
 10. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Molecular relaxation and polymorphous transitions of MBBA. Abstracts XIV-th International Conference on Raman Spectroscopy. Hong Kong, 22-26 august 1994, P.996-997.
 11. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Structural peculiarities and phase transitions of MBBA with different thermal pre-history. Abstracts 15th International Liquid Crystal Conference. Budapest, 33-8 July 1994, P.192.
 12. Погорелов В.Е., Эстрела-Льопис И.Б., Букало В.П. Исследование фазовых переходов в жидких кристаллах с различной температурной предисторией и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света. Тез. доп. XII Международного семинара по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул. Харьков, 3-8 октября 1994, С.39.
 13. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Development of polymorphous transitions of liquid crystals in Raman spectra in the temperature range 170-330 K. Abstracts

XXIInd European Congress on Molecular Spectroscopy. Essen, 11-16 September, 1994, P.214.

14. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Spectral diagnostics of phase transitions in liquid crystals. Abstracts European Conference on Liquid Crystals, Science and Tehnology. Bovec, 5-10 March 1995, P.96.
15. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Raman diagnostics of phase transitions in liquid crystals. Abstracts of International Conference on Optical Diagnostics of Materials and Devices for Opto-, Micro- and Quantum Electronics. Kiev, 11-13 May 1995, P.137.
16. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Bukalo V.P. Raman investigation of dynamics of polymorphous transformations in supercooled liquid crystals. Abstracts 50th International Symposium on Molecular Spectroscopy. Columbus, Ohio, 12-16 June 1995, P.349.
17. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Raman diagnostics of phase transitions of liquid crystals with different thermal pre-history. Abstracts 50th International Symposium on Molecular Spectroscopy. Columbus, Ohio, 12-16 June 1995, P.349.
18. Pogorelov V.Ye., Estrela-Llopis I.B. Structural relaxation and dynamics of phase transitions in liquid crystals. Abstracts Internattional Symposium "Advances in Structured and Heterogeneous Continua". Moscow, 14-16 August, 1995, P.107.

Эстрела-Льопис И.Б. Проявление полиморфизма жидких кристаллов в спектрах комбинационного рассеяния света.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - оптика, лазерная физика, Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1996.

Защищается 18 научных работ, в которых проведены систематические исследования связи спектральных проявлений полиморфизма с термической предисторией нематического жидкого кристалла (ЖК) МББА. Установлены закономерности, связывающие параметры колебательных полос со структурными особенностями твердых фаз ЖК (степень неупорядоченности, конформационные углы, энергетические барьеры между разными конформерами, количественный фазовый состав). Предложена методика идентификации и прогнозирования структурной эволюции фазовых состояний в зависимости от термической предистории образца для широкого класса ЖК.

Estrela-Llopis I.B. The development of liquid crystals polymorphism in Raman spectra.

Thesises for scientific degree of Phylosophy Doctor in physics and mathematics on speciality 01.04.05 - optics, laser physics, Kiev Taras Shevchenko's University, Kiev, 1996.

18 scientific papers are comprising the defence in which the systematic investigations of the connection of polymorphism spectral developments with thermal pre-history of nematic liquid crystal (LC) have been performed. It has been defined correlations connecting vibrational bands parameters with structural peculiarities of LC solid phases (order of nonarrangement, conformational angles, energetic barrier between different conformers, quantitative phase composition). The method of identification and prognostic of structural evolution of phase transitions for wide class of LC in dependence on their thermal pre-history have been proposed.

Ключові слова: комбінаційне розсіяння світла, рідкий кристал, фазові переходи, температурна передисторія.

Підп. до друку 04.04.96. Формат 60×84¹/₁₆. Папір. друк. № 1.
Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 1,0. Умовн. фарбо-відб. 1,0.
Облік-вид. арк. 1,0. Тираж 100. Зам. № 6-1376.

Фірма «ВІПОЛ».
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

AB 34.610

AB 34.610