

Бозонный пик и наноструктура стеклообразного бензофенона

© Н.А. Давыдова, В.И. Мельник, К.И. Нелипович, Я. Баран*, М. Дрозд*

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03039 Киев, Украина

* Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук,
Вроцлав, Польша

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2000 г.
В окончательной редакции 18 января 2001 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования температурного поведения низкочастотных Раман-спектров в стеклообразном и переохлажденном жидком бензофеноне, а также данные о фазовых структурных превращениях, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты исследований свидетельствуют о существовании в стеклах фрагментов нанометрового масштаба, совпадающих с элементами кристаллической структуры.

Исследование стекол обнаружило много интересных особенностей, связанных с их универсальными свойствами, которые обычно рассматриваются как аномалии по сравнению со свойствами их кристаллических аналогов. В частности, в низкочастотных Раман-спектрах всех видов стекол независимо от их химического состава наблюдаются две характерные особенности: бозонный пик и квазиупругое рассеяние света, отсутствующие в кристаллах-«прародителях» [1–5]. Именно в связи с дискуссией о природе бозонного пика возникает интерес к исследованию спектров низкочастотных колебательных возбуждений в стеклообразных структурах.

В настоящей работе проведено исследование низкочастотных Раман-спектров бензофенона в широком температурном интервале 12–350 К, включающем как температуру перехода стекло–жидкость ($T = 216.8$ К), так и точку плавления кристаллической модификации бензофенона ($T = 323.9$ К). Особое внимание уделено изучению колебательных возбуждений вблизи температуры фазового перехода стекло–жидкость в зависимости от направления подхода к этой температуре.

Фазовые превращения бензофенона были также изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Молекула бензофенона $(C_6H_5)_2CO$ состоит из двух фенольных колец C_6H_5 , соединенных между собой карбонильной группой CO . Единственная стабильная кристаллическая модификация бензофенона — α — содержит четыре таких молекулы в элементарной ячейке и имеет ромбическую структуру [6]. Кроме того, бензофенон в области низких температур может существовать в β -модификации, кристаллическая структура которой предположительно моноклинная.

1. Результаты

1.1. Фазовые переходы в бензофеноне. Для получения детальной информации о фазовых переходах в бензофеноне использовался метод ДСК.

Измерения ДСК производились на установке Perkin Elmer DSC-7 со скоростью нагрева и охлаждения 20 К/мин в интервале температур 143 – 353 К. Масса образца составляла 0.880 мг.

Стеклообразную модификацию бензофенона (X -бензофенон) можно получить путем быстрого охлаждения расплава, а α - и β -модификации могут быть получены при переходе стеклообразного бензофенона в состояние переохлажденной жидкости. Это хорошо видно из термограмм, приведенных на рис. 1.

На этом рисунке кривая 1 представляет кривую нагрева α -модификации. Виден один сильный переход при $T = 323.9$ К, соответствующий точке плавления α -бензофенона. Если теперь расплавленный бензофенон начать охлаждать, то результаты этого процесса могут быть представлены кривой 2 (рис. 1). На этой кривой заметен низкоэнергетический переход при 211.7 К, соответствующий образованию стеклообразной фазы (X -бензофенон).

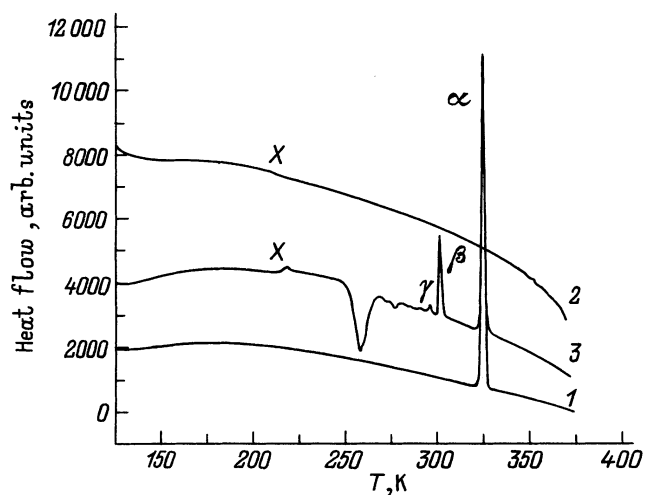


Рис. 1. Термограммы, полученные методом ДСК, при нагревании кристаллического бензофенона (1), при охлаждении расплавленного бензофенона (2), при нагревании стеклообразного бензофенона (3). Скорость сканирования 20 К/мин.

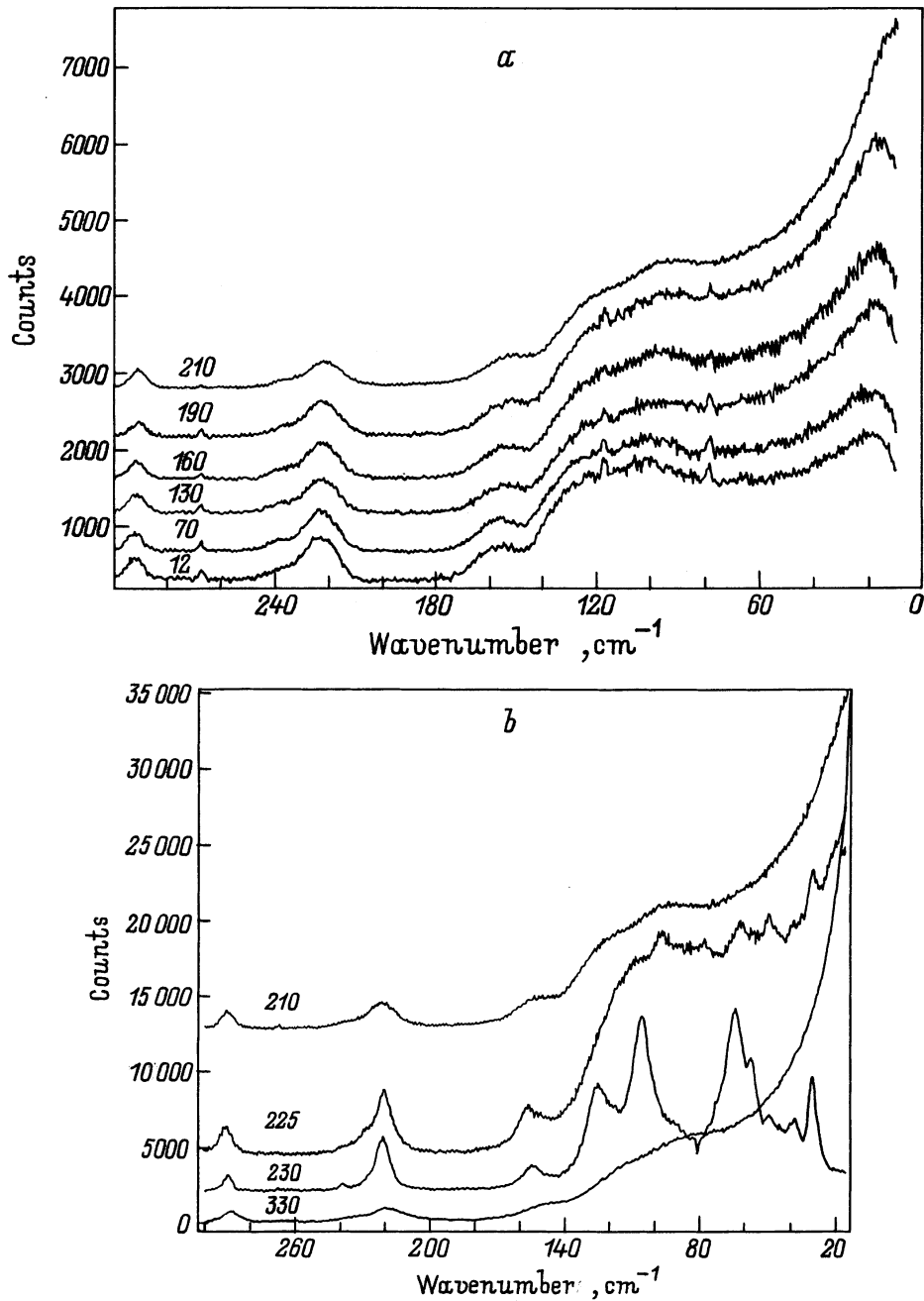


Рис. 2. Изменение низкочастотных Раман-спектров при нагревании стеклообразного бензофенона от 12 до 210 К (*a*) и от 210 до 330 К (*b*).

На рис. 1 приведена также экспериментальная кривая нагрева для стеклообразного X-бензофенона (кривая 3). Обращает на себя внимание существенное различие между кривыми 1 и 3. На кривой 3 появился глубокий экзотермический пик в области температур 250–263 К, который соответствует процессу кристаллизации. Визуальное наблюдение показывает, что в фазе переохлажденной жидкости равномерно по всему объему начинается рост микрокристаллов белого цвета. Они соответствуют нестабильной β -модификации бензофенона, которая с ростом температуры превращает-

ся в α -модификацию. Это подтверждается результатами исследования спектров люминесценции [7]. Первый пик на кривой 3 соответствует фазовому переходу стеклообразного бензофенона в переохлажденную жидкость при $T = 216.8$ К. Далее на кривой 3 (рис. 1) видны эндотермические пики при температурах 301 и 323.9 К, соответствующие точкам плавления β - и α -модификаций.

Важно отметить, что процесс кристаллизации из переохлажденной жидкости наблюдается только в случае прохождения фазового перехода стекло–жидкость со сто-

роны низких температур, но не наоборот. Параметры фазовых переходов в бензофеноне, полученные методом ДСК, представлены в табл. 1.

1.2. Раман-спектры. Раман-спектры возбуждались линией 514.5 nm аргонового лазера, имеющего мощность 200 mW, и анализировались с помощью монохроматора (Jobin Yvon). Все спектры были записаны в 90°-й схеме рассеяния. Спектральная ширина щели составляла 2 cm^{-1} . Образец находился в стеклянном капилляре и закреплялся в криостате, обеспечивающем изменение температуры от 12 до 350 K.

Рис. 2, *a* и *b* показывают эволюцию Раман-спектров бензофенона с ростом температуры. Этот случай соответствует кривой 3 на рис. 1. При 12 K видны две полосы при 17 и 100 cm^{-1} , отсутствующие в Раман-спектрах кристаллического бензофенона. Первая полоса — это так называемый бозонный пик, а вторую, более широкую, полосу определяют молекулярные движения, которые соответствуют либрационным оптическим фононам. В спектре также видны две высокочастотные моды внутримолекулярных колебаний при 223 и 290 cm^{-1} . Однако в настоящей работе мы будем обсуждать только частотную область, включающую бозонный пик.

Как видно из рис. 2, *a*, с ростом температуры интенсивность бозонного пика увеличивается по сравнению с либрационной полосой. Для температур, близких к температуре перехода стекло–жидкость (216.8 K), появляется вклад квазиупругого рассеяния в спектр. Линия квазиупругого рассеяния света имеет форму широкого пика, достигающего максимума при нулевой частоте (рэлеевская линия) [8]. При температуре 210 K бозонный пик перекрывается с сильно уширенной рэлеевской линией. После перехода стеклообразного бензофенона в переохлажденное жидкое состояние в спектре наблюдаются существенные изменения (рис. 2, *b*). При $T = 225 \text{ K}$ интенсивность рэлеевской линии уменьшается и появляется новая структура, соответствующая кристаллической модификации бензофенона. При $T = 230 \text{ K}$ эта структура становится лучше выраженной. При $T = 330 \text{ K}$ кристалл бензофенона плавится, и в спектре видно только крыло рэлеевской линии.

Таблица 1. Параметры фазовых переходов в бензофеноне

Обозначение пика	Номер кривой на рис. 1	T_{st} , K	T_{max} , K	T_f , K	Энтропия J/g · K
X	2	206.6	211.7	214.6	0.36
X	3	213.2	216.8	218.0	1.00
α	1	320.7	323.9	327.9	56.48
α	3	321.2	323.9	328.0	74.40
β	3	299	301	305	16.8
γ	3	294.2	295.4	296.6	0.74

Примечание. T_{st} , T_{max} и T_f — температуры начала, максимума и окончания фазового перехода.

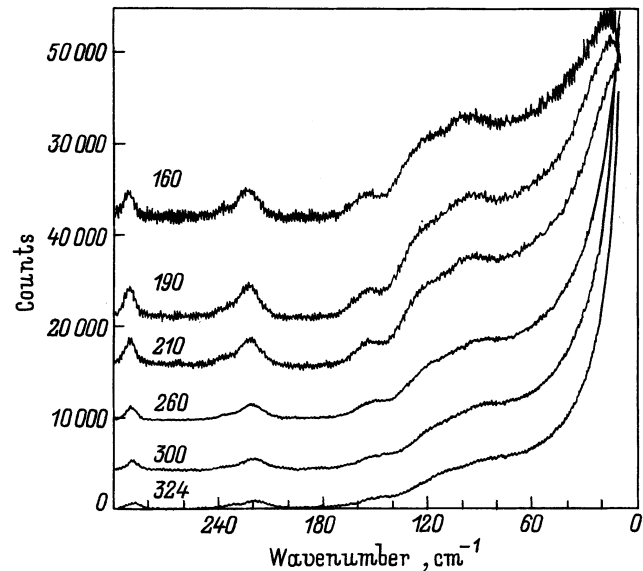


Рис. 3. Изменение низкочастотных Раман-спектров при охлаждении расплавленного бензофенона от 324 до 160 K.

Рис. 3 представляет эволюцию Раман-спектров при охлаждении жидкого бензофенона от 324 до 160 K. Этот случай соответствует кривой 2 на рис. 1. С понижением температуры появляется плечо на крыле рэлеевской линии ($T = 210 \text{ K}$), которое при дальнейшем охлаждении превращается в ярко выраженный бозонный пик, в то же время интенсивность рэлеевской линии в области $20\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$ существенно падает. Процесса кристаллизации при охлаждении жидкого бензофенона не наблюдается как по Раман-спектрам, так и по данным ДСК-термограмм.

2. Обсуждение

Общепринятым приближением для описания Раман-спектров в стеклах является предположение о том, что рассеяние связано с разупорядочением в стеклах, и колебания, таким образом, не имеют вполне определенного волнового вектора. По этой причине они все могут вносить вклад в спектры рассеяния.

Интенсивность рассеяния света, согласно [9], пропорциональна плотности колебательных состояний $g(\nu)$ и матричному элементу связи колебательных мод со светом $C(\nu)$

$$I_{\text{ex}} = C(\nu)g(\nu)[n(\nu) + 1]/\nu, \quad (1)$$

где $[n(\nu) + 1] = \{1 - \exp(-h\nu/kT)\}^{-1}$ — Бозе-фактор, $C(\nu)$ зависит от того, каким образом колебания модулируют диэлектрическую постоянную среды. В разных теоретических работах можно найти различные предсказания относительно частотной зависимости $C(\nu)$. Экспериментальные результаты также противоречивы. Например, в [10] предполагается квадратичная частотная

зависимость $C(\nu)$, в [11] — линейная, а в [9] постулировалась независимость $C(\nu)$ от частоты.

К сожалению, невозможно точно определить $C(\nu)$ из низкочастотных Раман-спектров, так как мы не знаем частотную зависимость плотности колебательных состояний $g(\nu)$. Данные о $g(\nu)$ в принципе можно получить, исследуя низкотемпературные спектры нейтронного рассеяния, однако таких данных для бензофенона в литературе мы не нашли. Поэтому мы попытаемся найти частотную зависимость $C(\nu)$ из уравнения (1) при допущении, что $g(\nu)$ имеет дебаевскую зависимость от частоты, т.е. $g(\nu) \sim \nu^2$.

На рис. 4 представлены нормированные на $[n(\nu) + 1]\nu$ Раман-спектры стеклообразного бензофенона. При такой нормировке угол наклона кривой определяет показатель степени. Из рис. 4 видно, что для области $20\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, в которой вклад квазиупругого рассеяния незначителен, $C(\nu)$ имеет степенную зависимость от частоты, т.е. $C(\nu) \sim \nu^\alpha$ с показателем степени α , который, как оказалось, зависит от температуры. Полученные из рис. 4 значения α для ряда температур приведены в табл. 2.

Видно, что с ростом температуры от 12 до 160 К показатель степени уменьшается от значения 1.25 до 0.63 и что $C(\nu)$ имеет близкую к линейной зависимость от частоты только для температуры 40 К.

В настоящее время существует много моделей, в которых ответственным за природу бозонного пика предполагается наличие среднего порядка в расположении атомов. Эта идея первоначально была предложена в работе [10] и получила дальнейшее развитие в [2,5,12,13]. Однако существуют также и альтернативные модели, связывающие природу бозонного пика с дефектами или структурными образованиями [14], фракталами [15] или локализованными возбуждениями в модели мягких потенциалов [16].

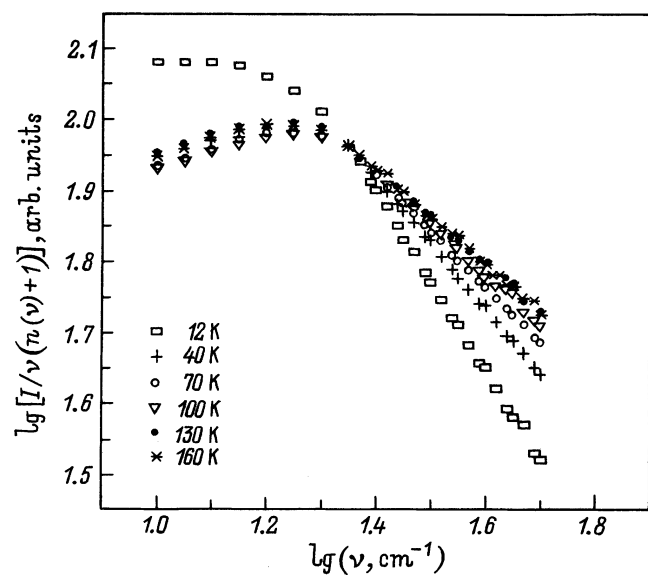


Рис. 4. Нормированные на $[n(\nu) + 1]\nu$ Раман-спектры стеклообразного бензофенона.

Таблица 2. Значения α при различных температурах

T, K	α
12	1.25
40	0.91
70	0.78
100	0.66
130	0.64
160	0.63

Наши результаты явно свидетельствуют о наличии среднего порядка в стекле. Анализ Раман-спектров (рис. 2 и 3) и термограмм (рис. 1) показывает, что процесс кристаллизации наблюдается только в случае перехода в переохлажденное жидкое состояние из стеклообразного состояния, но не наоборот. Этот факт можно легко объяснить только с точки зрения наличия в стеклах кристаллической структуры, которая сохраняется в пределах нескольких координационных сфер, т.е. наличием среднего порядка в стеклах. Численная оценка характерного размера среднего порядка их экспериментальных данных дает величины в районе $1\text{--}5\text{ nm}$ [17]. Кристаллическая структура на нанометровом масштабе начинает играть роль центров кристаллизации. Визуально так и происходит, кристаллизация начинается равномерно по всему объему, переохлажденной жидкости. Этот факт также свидетельствует о том, что и в переохлажденной жидкости сохраняется средний порядок. Естественно, что охлаждение расплавленного бензофенона, состояние которого характеризуется абсолютным беспорядком, не приводит к кристаллизации.

Полученные результаты являются прямым свидетельством существования наноструктуры в стеклах. Бозонный пик в таком случае отражает колебательные свойства среды и связан с избыточной плотностью колебательных состояний, которая возникает из-за отсутствия дальнего порядка. Правила отбора для волнового вектора фонона k нарушаются вследствие нарушения трансляционной симметрии, и все фононные состояния могут участвовать в рассеянии света.

Интересно обратить внимание на следующий факт. При прохождении температурного интервала стеклования со стороны низких температур никогда не удавалось получить α -модификацию, минуя β . Это указывает на то, что элементы локальной структуры в стеклообразном бензофеноне совпадают с кристаллической структурой β -модификации бензофенона. По-видимому, при быстром замораживании расплава более термодинамически выгодным становится процесс образования нестабильной моноклинной β -фазы, а не ромбической структуры α -фазы. В то же время если расплавить α -модификацию и выдерживать ее при комнатной температуре в течение нескольких часов, а иногда и дней, то кристаллизация наступает, но всегда только в α -модификацию.

В заключение можно отметить, что структура стекол на средних масштабах является их фундаментальным свойством, определяющим не только особенности в низкочастотных Раман-спектрах, но и особенности фазовых трансформаций в бензофеноне.

Список литературы

- [1] V.K. Malinovsky, A.P. Sokolov. *Solid State Commun.* **57**, 9, 757 (1986).
- [2] A.P. Sokolov. *Physica* **B219/220**, 251 (1996).
- [3] M.J. Harris, S.M. Bennington, M.T. Dove, J.M. Parker. *Physica* **B263/264**, 357 (1999).
- [4] T. Nakayama. *Physica* **B263/264**, 243 (1999).
- [5] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. *УФН* **163**, 5, 119 (1993).
- [6] Г.М. Лобанова. *Кристаллография* **13**, 6, 1052 (1968).
- [7] В.И. Мельник, К.И. Нелипович, М.Т. Шпак. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **44**, 4, 827 (1980).
- [8] V.Z. Gochiaev, V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, A.P. Sokolov. *Phil. Mag.* **B63**, 3, 777 (1991).
- [9] R. Shuker, R.W. Gammon. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 4, 122 (1970).
- [10] A.J. Martin, W. Brenig. *Phys. Stat. Sol. (b)* **64**, 1, 163 (1974).
- [11] A.P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, E. Duval. *Phys. Rev.* **B48**, 10, 7692 (1993).
- [12] В.К. Малиновский. *ФТТ* **41**, 5, 805 (1999).
- [13] S. Kojima. *Phys. Rev.* **B47**, 5, 2924 (1993).
- [14] S.R. Elliot. *Europhys. Lett.* **19**, 201 (1992).
- [15] A. Fontana, F. Rocca, M.P. Fontana. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 5, 503 (1987).
- [16] L. Gil, M.A. Ramos, A. Bringer, U. Buchenau. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2, 182 (1993).
- [17] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, Н.В. Суровцев, А.П. Шебанин. *ФТТ* **42**, 11, 62 (2000).