

04,11

## Рентгеноструктурные исследования фазового перехода в кристаллах бензила

© Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Yu.markov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2012 г.

В окончательной редакции 19 февраля 2013 г.)

Изучены брэгговские (фундаментальные) и диффузные рефлексы из М-точек границы зоны Бриллюэна парафазы кристаллов бензила, интегральная интенсивность которых связана с параметром порядка и его флуктуациями соответственно. Получена оригинальная информация о температурном поведении параметра порядка и диффузного рассеяния, определены значения соответствующих критических индексов. Изучено температурное поведение радиуса корреляции и его анизотропия. Сделан вывод о близости фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке. Предложен альтернативный „триггерному“ механизм фазового перехода в кристаллах бензила.

Настоящие исследования частично поддержаны программами РФФИ (грант № 13-08-00930), Президиума (П-20) и ОФН РАН.

### 1. Введение

При комнатной температуре кристаллы бензила ( $C_6H_5CO$ )<sub>2</sub> имеют тригональную (ромбоэдрическую) симметрию  $D_{3d}^{4,6}(P3_1,21)$  с параметрами решетки  $a = 8.376 \text{ \AA}$  и  $c = 13.700 \text{ \AA}$  и тремя молекулами (формульными единицами) в элементарной ячейке [1,2]. Бензил часто называют „органическим кварцем“, так как он имеет ту же самую пространственную симметрию, что и кварц.

При охлаждении до  $T_c = 83.5 \text{ K}$  кристаллы бензила испытывают структурный фазовый переход  $D_{3d}^{4,6}(P3_1,21) \rightarrow C_2^2(P2_1)$  из высокотемпературной тригональной фазы в низкотемпературную моноклинную [3]. Предполагалось, что этот переход является триггерным, когда скачком вначале реализуется неустойчивость (фазовый переход I рода) кристаллической решетки в центре зоны Бриллюэна (ЗБ), сопровождаемая аномалией в поведении теплоемкости в окрестности  $T_c$  [4], смягчением акустического (ТА) и оптического (ТО) фононов в бриллюэновском [5] и рамановском [6,7] рассеянии соответственно, и индуцирующая через взаимодействие параметров порядка неустойчивость в М-точке границы зоны Бриллюэна парафазы [8]. Фазовый переход сопровождается мультипликацией элементарной ячейки,  $M \rightarrow \Gamma$  „перебросом“ в зоне Бриллюэна и возникновением спонтанной деформации [3]. „Органический кварц“ — бензил является модельным органическим кристаллом при изучении общих вопросов динамики решеток и структурных фазовых переходов. Однако, к сожалению, механизм этого перехода, предложенный в работе [8], основывался на результатах рентгеноструктурных исследований [9], оказавшихся в дальнейшем ошибочными [3], а также противоречит ряду экспериментальных фактов, в том числе и связанных с мультипликацией элементарной ячейки, и поэтому

нуждается в некоторой корректировке и дополнительных исследованиях. В связи с чем появилась необходимость новых экспериментов по изучению эффектов фазового перехода в кристаллах бензила, главным образом при помощи рентгеноструктурного анализа.

В настоящей работе в широком температурном интервале (10–300 K), включающем  $T_c = 83.5 \text{ K}$  выполнены прецизионные рентгеноструктурные исследования эффектов фазового перехода в различных высокосимметричных точках обратной решетки. Основное внимание было уделено изучению М-точек границы ЗБ. Фундаментальные–брэгговские рентгеновские рефлексы в этих точках в тригональной фазе ( $D_{3d}^{4,6}$ ) запрещены правилами отбора и могут „возгорать“ лишь в низкотемпературной моноклинной фазе ( $C_2^2$ ) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и  $M \rightarrow \Gamma$  „переброса“ в ЗБ, что трансформирует диффузные рефлексы из М-точек ЗБ парафазы ( $T > T_c$ ) в фундаментальные–брэгговские в центре ЗБ ( $\Gamma$ -точка) низкотемпературной фазы ( $T < T_c$ ). Изучение зависимости интегральной интенсивности от температуры этих уже фундаментальных рефлексов ( $T < T_c$ ) позволяет получить температурную зависимость параметра порядка фазового перехода и значения соответствующих критических индексов. Однако и в рентгенограммах высокотемпературной фазы ( $T > T_c$ ) можно наблюдать малоинтенсивные диффузные рефлексы на границе ЗБ (в нашем случае в М-точках), связанные с зарождением низкотемпературных нанокластеров и индуцированные динамическими пространственно-временными флуктуациями, а также статическими флуктуациями параметра порядка.

### 2. Методика эксперимента

Рентгеноструктурные исследования кристаллов бензила были выполнены на двухкружном дифрактометре

„Rigaku RU 100“; использовалось  $K_\alpha$  — излучение медного анода мощностью 1.5 kW. Низкотемпературные измерения выполнялись с использованием криостата замкнутого цикла „Cryogenics“ с высокой стабилизацией температуры ( $\approx 0.1$  K). Образцы представляли собой высококачественные, слегка желтоватые, хорошо ограненные монокристаллы бензила размерами  $\sim 5 \times 5 \times 5$  мм<sup>3</sup>, выращенные из растворов в различных растворителях (эфир, спирт, ксилол и др.). Кристаллы раскалывались по плоскостям спайности {001}, а затем в течение нескольких минут травились в спирте.

### 3. Экспериментальные результаты

В широком интервале температур и волновых векторов изучалось поведение рентгеновского рассеяния (диффузного и брэгговского), главным образом, в различных М-точках ЗБ (обратной решетки), имеющих различные значения индексов  $h, k$  и  $l = 0$ , в том числе М-точки (3.5,0.5,0), (0.5,3.5,0), (2,0.5,0), (1,1.5,0) и некоторые др.<sup>1</sup> Во всех этих точках, в парафазе этих кристаллов ( $T > T_c$ ) удалось наблюдать малоинтенсивные диффузные рефлексы, интенсивность и полуширина которых сильно зависят от температуры, в частности, амплитуда этих рефлексов при охлаждении и приближении к  $T_c$  возрастала, а полуширина аномально уменьшалась. Однако интегральная интенсивность диффузных рефлексов плавно возрастала при охлаждении ( $T \rightarrow T_c^+$ ). Следует заметить, что контуры этих диффузных рефлексов хорошо описывались Лоренцианами.

Напомним, что эти диффузные рефлексы при  $T \leq T_c$  в связи с фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и  $M \rightarrow \Gamma$  „перебросом“ в ЗБ трансформируются в фундаментальные-брэгговские рефлексы, разрешенные в рентгеновском рассеянии, температурная зависимость интегральной интенсивности которых уже характеризует поведение параметра порядка.

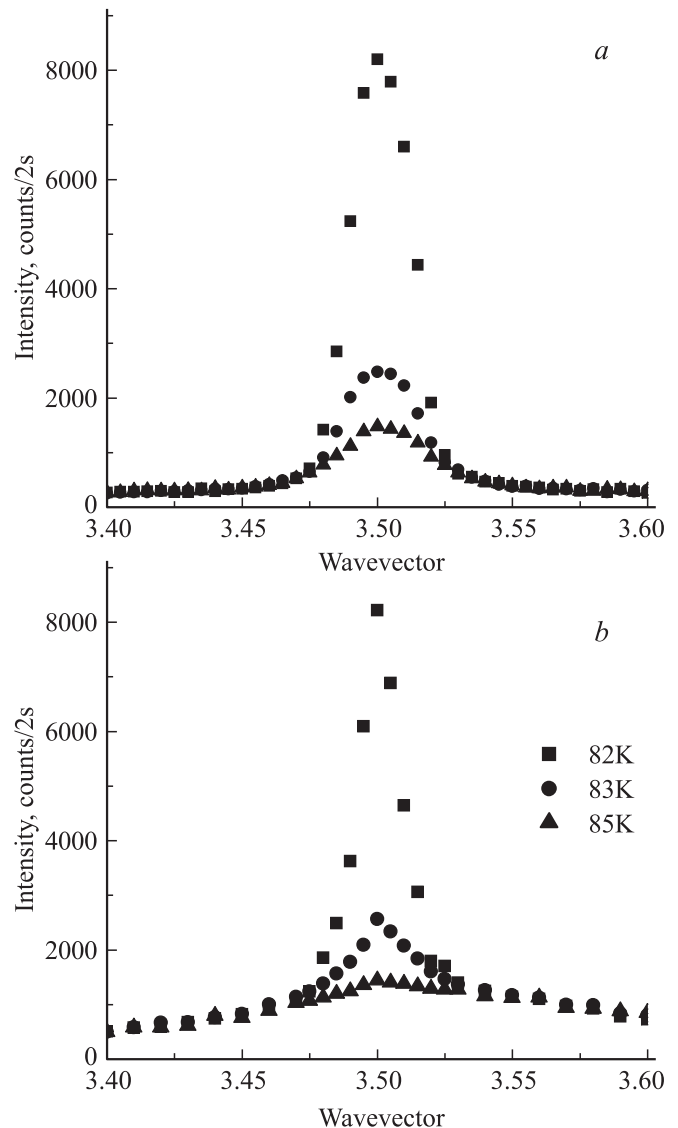
На рис. 1 представлено типичное поведение одного из вышеупомянутых диффузных рефлексов (максимумов) в М-точке ЗБ (3.5,0.5,0) для двух взаимно-ортогональных сканирований  $(+\Delta k, +\Delta h)$  и  $(+\Delta k, -\Delta h)$  при различных температурах в окрестности  $T_c$ , интегральная интенсивность и амплитуда которых увеличиваются при охлаждении. Следует отметить также значительное различие полуширины максимумов в этих ортогональных сканированиях. Контуры этих диффузных максимумов достаточно хорошо описываются Лоренцианами:

$$I(\mathbf{K}) = A\Gamma^2 / \{\Gamma^2 + 4(\mathbf{K} - \mathbf{K}_x)^2\}, \quad (1)$$

где  $A$  — амплитуда,  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}_x$  — волновые вектора,  $\Gamma$  — полуширина.

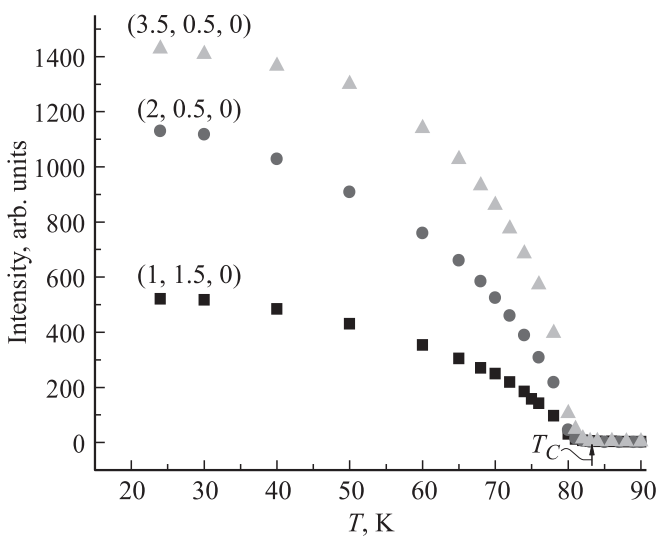
На рис. 2 приведены зависимости интегральной интенсивности от температуры для трех различных М-точек

<sup>1</sup> Индексы обратной решетки даны в обозначениях тригональной парафазы.

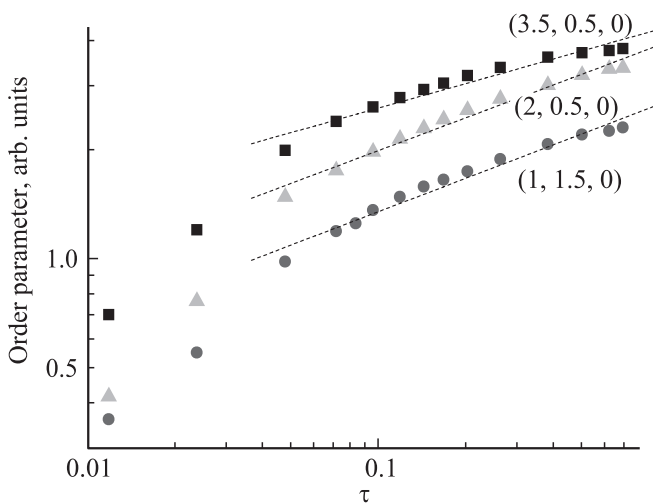


**Рис. 1.** Типичное поведение возгорающих рефлексов из М-точки (3.5,0.5,0) границы зоны Бриллюэна при различных температурах  $T$  в окрестности  $T_c = 83.5$  K и сканированиях:  $(+\Delta k, -\Delta h)$  —  $a$  и  $(+\Delta k, +\Delta h)$  —  $b$ .

ЗБ. Эти зависимости представляют собой плавные кривые, стремящиеся при глубоком охлаждении к насыщению. Так как значения параметра порядка пропорциональны корню квадратному из интегральной интенсивности возгорающих рефлексов, то можно считать, что параметр порядка  $\eta$  при охлаждении плавно возрастает и стремится к конечной фиксированной величине. Из эксперимента (рис. 2) можно видеть также, что интегральная интенсивность в точке перехода ( $T = T_c$ ) не испытывает явного скачка. По-видимому, этот фазовый переход в первом приближении мог бы быть близок к фазовым переходам II рода. Однако для точного определения значений критического индекса  $\beta$  эти зависимости ( $\eta \sim \tau^\beta$ ), но уже от приведенной температуры  $\tau = (T_c - T)/T_c$  были построены в двойном логарифмическом масштабе



**Рис. 2.** Температурная зависимость интегральной интенсивности „возгорающих“ из М-точек границы зоны Бриллюэна рефлексов в кристаллах бензила.



**Рис. 3.** Температурное поведение параметра порядка фазового перехода в кристаллах бензила в двойной логарифмической шкале; штриховые линии — линейная аппроксимация экспериментальных зависимостей.

(рис. 3), получены линейные зависимости (штриховые линии на рисунке), из наклона которых определены значения критических индексов  $\beta$ , которые оказались равными  $0.28 \pm 0.02$  для всех приведенных на рисунке М-точек. Здесь необходимо пояснить, что отклонение нескольких точек графиков от прямой в интервале 2–3 градусов, вблизи  $T_c$  ( $T < T_c$ ), по-видимому, можно связать с некоторым влиянием „первородности“ этих фазовых переходов на поведение интегральной интенсивности возгорающих рефлексов.

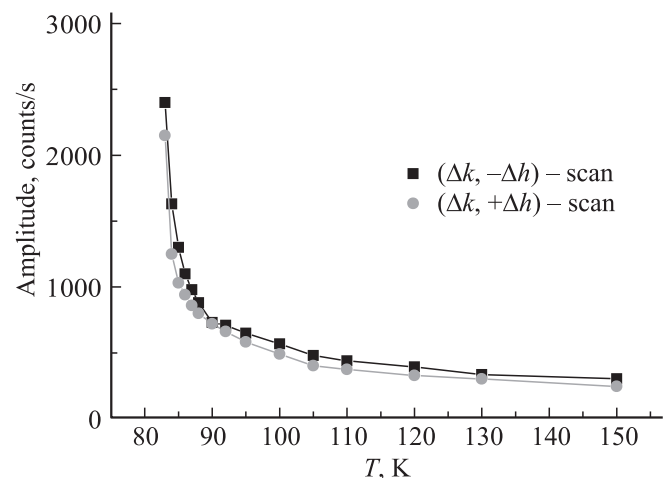
Регистрация и „обработка“ при  $T > T_c$  температурной зависимости рентгеновских диффузных рефлексов в М-точках границы ЗБ позволили нам получить инфор-

мацию об основных параметрах этих сильно размытых диффузных максимумов и их температурном поведении. Как отмечалось выше, контуры этих максимумов удовлетворительно описываются Лоренцианами. Из этого описания можно получить важные параметры (амплитуду, полуширину, интегральную интенсивность и др.) этих рефлексов. В результате моделирования контуров этих максимумов Лоренцианами была получена температурная зависимость амплитуды  $A$  (восприимчивости), которая приведена на рис. 4. Из этой зависимости ( $A \sim \tau^{-\gamma}$ ), но уже от приведенной температуры  $\tau$ , в принципе, может быть определен соответствующий критический индекс  $\gamma$ , а из температурной зависимости обратной величины амплитуды при экстраполяции  $1/A \rightarrow 0$  была определена температура фазового перехода  $T_c$ , значение которой совпадает с известными литературными данными (см. [3–8]).

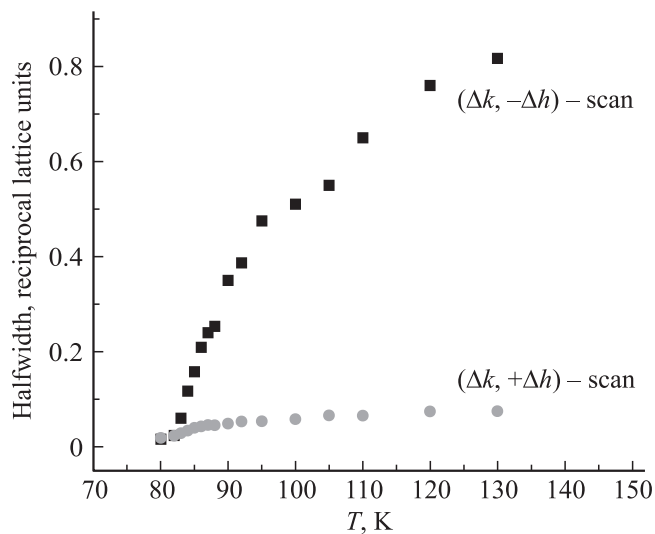
На рис. 5 на примере одной из исследованных М-точек приведена типичная температурная зависимость полуширины диффузных рефлексов  $\Gamma$ . Как видно из рисунка, полуширина этих рефлексов сильно зависит от температуры, уменьшаясь в несколько раз при приближении к  $T_c = 83.5$  К со стороны высоких температур. При температурах ниже  $T_c$  она остается практически постоянной, что связано, главным образом, с трансформацией этих рефлексов при фазовом переходе в фундаментальные брэгговские, чья полуширина практически не зависит от температуры. Известно, что принципиальный параметр, характеризующий структурные фазовые переходы, радиус корреляции  $\xi$  обратно пропорционален полуширине диффузного максимума

$$\xi = 2/\Gamma. \quad (2)$$

Значения радиуса корреляции — это практически размеры кластеров. Таким образом мы можем получить



**Рис. 4.** Типичные температурные зависимости амплитуды диффузных рефлексов из М-точки (3.5,0.5,0) границы зоны Бриллюэна; две кривые соответствуют двум взаимно-ортogonalным сканированиям в обратном пространстве,  $(+\Delta k, -\Delta h)$  и  $(+\Delta k, +\Delta h)$ .



**Рис. 5.** Характерная зависимость полуширины диффузных рефлексов из М-точки (0,5,3,5,0) границы зоны Бриллюэна для двух взаимно-ортогональных сканирований,  $(+\Delta k, -\Delta h)$  и  $(+\Delta k, +\Delta h)$ .

температурную зависимость размеров кластеров и их величину из измеренной зависимости полуширины. Следует отметить, что радиусы корреляции, в двух использованных в эксперименте взаимно-перпендикулярных направлениях в обратном пространстве, при температурах значительно выше  $T_c$  (130 К) отличаются почти на порядок (см. рис. 5) и равны приблизительно 2 и 15 nm соответственно. При охлаждении и приближении к  $T_c$  размеры этих нанокластеров — зародышей низкотемпературной фазы, аномально увеличиваются и достигают сотен нанометров.

#### 4. Обсуждение

Исследования, выполненные на монокристаллах бензила, показали, что конденсация ТА-мягкой моды имеет место в М-точках границы ЗБ и фазовый переход сопровождается удвоением элементарной ячейки в базисной плоскости и „ $M \rightarrow \Gamma$ “ — „переворотом“ в ЗБ. Монотонное возрастание интегральной интенсивности диффузных рефлексов и отсутствие каких-либо ярких скачков при  $T = T_c$  не противоречит, в первом приближении, модели непрерывного структурного фазового перехода. Из простого рассмотрения феноменологической теории фазовых переходов Ландау (см., например, [10]) следует, что значения критических индексов  $\beta$  в случае фазовых переходов II рода и переходов вблизи трикритической точки равны 1/2 и 1/4 соответственно. Анализируя полученные нами экспериментальные результаты, мы видим, что значения критических индексов, равные 0.28, противоречат описанию фазовых переходов в этих кристаллах, как переходов II рода, далеких от трикритической точки. Экспериментальные значения  $\beta$  близки к

значению 1/4 (0.25) и прямо свидетельствуют в пользу модели фазового перехода в кристаллах бензила как переходов вблизи трикритической точки. Можно лишь предположить, что фазовый переход в этих кристаллах происходит не непосредственно в трикритической точке, а лишь в ближайшей ее окрестности, причем ФП смещен от трикритической точки в сторону слабых фазовых переходов I рода.

Обнаруженное и изученное диффузное рассеяние при достаточно высоких температурах связано с появлением статических кластеров, главным образом. Но при охлаждении и приближении к  $T_c$  эффекты, связанные с динамическими флуктуациями параметра порядка в пространстве и времени, обычно возрастают, что должно проявляться в увеличении вклада в диффузное рассеяние динамических кластеров. Последний эффект, несомненно, имеет место, но разделить статический и динамический вклады не удастся. Очень большая анизотропия радиуса корреляции в базисной плоскости может также определяться некоторой упругой анизотропией этих кристаллов. Зарождение статических кластеров естественно связать с присутствием в изученных кристаллах различных дефектов ростового происхождения, например, с точечными дефектами, дислокациями, остаточными полями упругих напряжений и т.д. Возникновение локальных деформаций с учетом того, что переход является структурным, будет способствовать процессам зарождения низкотемпературной фазы. Следует напомнить, что в этих кристаллах имеет место возрастание температуры фазового перехода  $T_c$  при приложении гидростатического давления (17 К/kbar) [11]. Необходимо также отметить, что энергетически более выгодно с точки зрения минимума упругой и поверхностной энергии возникновение зародышей сегнетофазы в парафазной матрице в виде протяженных малого радиуса цилиндров или очень тонких пластин. Последний случай и реализуется в кристаллах бензила.

Существующая модель [8], о которой упоминалось выше, предполагает, что фазовый переход происходит в два этапа — вначале (при  $T = T_c$ ) происходит переход I рода в центре ЗБ, который приводит к удвоению объема элементарной ячейки в результате изменения точечной симметрии кристалла, а затем происходит переход в М-точках на границе ЗБ, индуцированный взаимодействием первичного и вторичного параметров порядка, приводящий к последующему учетверению элементарной ячейки в результате изменения трансляционной симметрии кристалла. Однако эта модель противоречит результатам наших более ранних спектроскопических исследований [12] и работе [3]. В существующей феноменологической модели [8] предполагается, что реализуется фазовый переход первого рода, который обычно сопровождается скачком параметра порядка в точке перехода, что должно приводить к скачкообразному „возгоранию“ новых линий в колебательных спектрах и сдвигу частот фононов при  $T = T_c$ . Однако этих эффектов, да и учетверения ячейки в работе [12] наблюдать

не удалось. В поведении теплоемкости в окрестности  $T_c$  не наблюдалась скрытая теплота перехода, а ее температурная зависимость [4] имела вид, типичный для фазового перехода вблизи трикритической точки.

С учетом результатов настоящей работы и более ранних исследований, когда был обнаружен и изучен обертон мягкой моды  $\nu_6$  (см. рис. 1 и рис. 4 в [12]), по-видимому, из М-точки границы ЗБ, можно предположить, что фазовый переход в кристаллах бензила происходит вблизи трикритической точки фазовой диаграммы (немного сдвинут в сторону переходов I рода), является несобственным (в пользу чего свидетельствует также небольшая величина  $\Delta T_c / \Delta p = 17 \text{ K/kbar}$ ) и вначале происходит в М-точке границы ЗБ, индуцированный конденсацией мягкой ТА-ветви, и лишь потом через достаточно сильное взаимодействие параметра порядка с деформацией смягчаются акустические и оптические фононы в центре ЗБ, что и наблюдается в различных экспериментах [3–9]. Предложенная здесь интерпретация механизма фазового перехода в кристаллах бензила „созвучна“ моделям переходов в несобственных сегнетоэластиках  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$ ), являющихся модельными кристаллами при изучении общих проблем структурных фазовых переходов [13].

## Список литературы

- [1] K. Becker, H.Z. Rose. *Z. Phys.* **14**, 369 (1923).
- [2] C.J. Brown, R. Sadanaga. *Acta Cryst.* **18**, 158 (1965).
- [3] M. More, G. Odou, J. Lefebvre. *Acta Cryst. B* **43**, 398 (1987).
- [4] A. Dvorkin, A. Fuchs. *J. Chem. Phys.* **67**, 789 (1977).
- [5] R. Vacher, M. Boissier, J. Sapriel. *Phys. Rev. B* **23**, 215 (1981).
- [6] J. Sapriel, A. Boudou, A. Perigaud. *Phys. Rev. B* **19**, 1484 (1979).
- [7] D.R. Moore, V.J. Tekippe, J.C. Toledano. *Phys. Rev. B* **27**, 7676 (1983).
- [8] J.C. Toledano. *Phys. Rev. B* **20**, 1147 (1979).
- [9] G. Odou, M. More, V. Warin. *Acta Cryst. Sect. A*, **34**, 459 (1978).
- [10] Ю.Ф. Марков, К. Кнорр, Е.М. Рогинский. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **68**, 948 (2004).
- [11] P. Figuiere, H. Szwarc. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **35**, 948 (2004).
- [12] М.А. Иванов, В.А. Кимасов, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **44**, 359 (2002).
- [13] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 1681 (1979).