ЗАЛУЖНЫЙ Иван Александрович

Применение рентгеновского кросс-корреляционного анализа для исследования структуры частично упорядоченных систем

01.04.07 — физика конденсированного состояния 01.04.02 теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

19 июл 2017

диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук



Москва 2017 г.

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научные руководители:

Менушенков Алексей Павлович

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики твёрдого тела и наносистем Национального исследовательского ядерно-

го университета «МИФИ»

Вартаньянц Иван Анатольевич

кандидат физико-математических наук, профессор кафедры теоретической ядерной физики Национального исследовательского ядерного универси-

тета «МИФИ»

Официальные оппоненты:

Бушуев Владимир Алексеевич

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики твёрдого тела Московского государственного университета им. М. В. Ло-

моносова

Мухамеджанов Энвер Хамзяевич

доктор физико-математических наук, заместитель директора по синхротронно-нейтронным исследованиям Национального исследовательского центра

«Курчатовский институт»

Ведущая организация:

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Росийской академии

наук»

Защита состоится 4 октября 2017 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 на базе Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» по адресу: 115409 Москва, Каширское шоссе, 31, телефон: 8 (499)324-84-98.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте http://ods.mephi.ru.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенный печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан

«<u>6</u> » <u>ИЮЛЯ</u> 2017 г.

Учёный секрстарь диссертационного совета доктор физико-математических наук, профессор

A.

Руднев И. А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Одним из активно развивающихся направлений современного материаловедения является исследование структуры различных веществ с помощью рентгеновской дифракции. В последние десятилетия большую актуальность приобрели исследования, связанные с изучением частично упорядоченных сред, а также определение структуры отдельно взятых молекул. Последняя задача исключительно важна в биологии и медицине для понимания процессов, происходящих в живых организмах на молекулярном уровне. К частично упорядоченным средам относят мезоскопические материалы, состоящие из частиц, характерный размер которых много больше микроскопических межатомных расстояний. Такие системы обладают промежуточной структурой между жидкостным и кристаллическим типами упорядочения. Различные материалы с частично упорядочениой структурой нашли широкое применение в современных технологиях: квазикристаллы и мезокристаллы используются при создании антифрикционных, теплоизолирующих и антикоррознонных покрытий; жидкие кристаллы (ЖК) являются рабочей средой в системах отображения информации; полимеры и пластмассы широко используются в качестве разнообразных композитных конструкционных материалов и пр.

Важным параметром, характеризующим частично упорядоченные системы, является ориентационный порядок. Поскольку угловое распределение интенсивности рассеянного рентгеновского излучения напрямую связано с наличием или отсутствием ориентационного порядка в исследуемой системе, то рентгеновское излучение является эффективным инструментом исследования структуры подобных веществ.

Одним из методов исследования ориентационного порядка на микроскопическом уровне является анализ углового распределения интенсивности на картине рентгеновской дифракции. Соответствующая методика, разработанная в последнее время, получила название рентгеновского кросс-корреляционного анализа (РККА). В основе этого метода лежит анализ угловой кросс-корреляционной функции интенсивности рассеянного рентгеновского излучения, который позволяет выявить ориентационный порядок в системе, даже если исходные дифракционные картины не обладают видимой анизотропией.

В настоящее время метод РККА активно развивается и всё чаще применяется для анализа дифракционных картин частично упорядоченных систем. Существует два больших класса задач, которые могут быть решены с помощью метода РККА. Первый из них связан с восстановлением структуры индивидуальной частицы по данным рентгеновской дифракции, полученным на ансамбле, состоящим из большого числа идентичных частиц. При этом существенным является тот факт, что частицы могут быть случайным образом расположены в пространстве и иметь произвольную ориентацию. Второй тип задач связан с исследованием ориентационного упорядочения в частично упорядоченных средах, и именно решению этой задачи посвящена диссертационная работа.

В фокусе данной работы находятся две системы, обладающие различными типами ориентационного упорядочения. Первая система – гексатическая фаза в объёмных смектических ЖК, которая характеризуется ближним позиционным порядком в расположении центров масс молекул и одновременно дальним порядком в ориентации сторон локальных гексагонов, образованных молекулами. Такая экзотическая структура гексатической фазы делает её промежуточной между жидким и кристаллическим состояниями. Несмотря на то, что гексатическая фаза в ЖК была обнаружена более 30 лет назад, её свойства, а также особенности структуры до сих пор до конца не изучены. В частности, отсутствует микроскопическая теория, объясияющая формирование гексатика в трёхмерных ЖК, имеются противоречия в описании критического поведения ряда параметров гексатической фазы вблизи фазового перехода смектик-гексатик. Не до конца ясно, какие свойства являются общими для всех гексатических ЖК, а какие характерны только для определённых соединений.

Вторая система – это мезокристалл, состоящий из наночастиц PbS, покрытых дикарбоксилом тетратиафульвалена (TTFDA). Такие самоорганизующиеся органо-неорганические наносистемы могут стать элементами для

новых типов полевых транзисторов, светоизлучающих диодов, фотогальваинческих элементов и т.д. Однако электрические и транспортные свойства
таких мезоскопических систем сильно зависят от степени упорядоченности
наночастиц, в том числе от их ориентации, поэтому информация о структуре
таких систем является необходимой для исследования их свойств и создания
приборов на их основе.

Целью настоящей работы является развитие и применение рентгеновского кросс-корреляционного анализа для выявления особенностей структуры в гексатической фазе объёмных смектических жидких кристаллов и в мезокристалле из наночастиц PbS. В качестве основного экспериментального метода выбрана когерентная рентгеновская дифракция с использованием синхротронного излучения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- 1. Проведены эксперименты по рентгеновской дифракции в гексатической фазе трёх ЖК различного состава (3(10)OBC, 75OBC и PIRO6), имеющих разные последовательности фазовых превращений. Получены температурные зависимости позиционной корреляционной длины в окрестности фазового перехода смектик-гексатик, исследована пространственная структура гексатических доменов, проведён анализ формы дифракционных ников.
- 2. С помощью метода РККА получены температурные зависимости параметров ориентационного порядка в гексатической фазе ЖК. Проверены предсказания мультикритической скэйлинговой теории (МКСТ) для соотношений между ориентационными гармониками высших порядков, определены значения критического индекса β для температурной зависимости ориентационного параметра порядка в окрестности фазового перехода гексатик-смектик для всех трёх веществ.
- Разработан метод восстановления двумерной парной функции распределения (ПФР) по дифракционным картинам. Этот метод применён для исследования ПФР одного молекулярного слоя объёмного ЖК в смектической и гексатической фазах.

4. Проведены эксперименты по рассеянию рентгеновского излучения на напочастицах PbS, покрытых дикарбоксилом тетратнафульвалена (TTFDA). С помощью метода PKKA исследована угловая корреляция между ориентацией отдельных напочастиц и сверхструктурой мезокристалла, определена структура сверхрешётки мезокристалла.

Научная повизна работы:

- 1. Впервые предсказания мультикритической скэйлинговой теории для трёхмерной гексатической фазы в жидких кристаллах экспериментально проверены с точностью до поправочного члена второго порядка. Это стало возможным благодаря чрезвычайно высокой степени ориентационного гексатического порядка в соединении 3(10)OBC.
- 2. Предложен новый метод восстановления ПФР, основанный на интегральном преобразовании экспериментально полученных фурьс-коэффициентов кросс-корреляционной функции. Данный метод впервые применён для восстановления парной функции распределения молекул в слое гексатического ЖК.
- 3. Впервые метод РККА применён для исследования ориентационного упорядочення в мезокристалле. Это позволило в рамках одного эксперимента охарактеризовать как структуру мезокристалла, так и установить высокую степень угловой корреляции между ориентацией сверхрешётки мезокристалла и атомной решётки напочастиц.

Научная и практическая ценность. Результаты приведённых в диссертационной работе исследований по структуре и свойствам гексатической фазы ЖК имеют фундаментальное значение для развития теории гексатического состояния в ЖК и для понимания фазовых переходов между различными фазами ЖК. Исследования угловых корреляций в мезокристалле из наночастиц PbS важны как с фундаментальной точки зрения, для установления связи между свойствами органо-неорганических напоструктур и их строением на разных масштабах, так и практически, для создания новых электронных устройств на их основе. Методы, разработанные и применяемые в данной работе, могут быть использованы для исследования ориентационного упорядочения в различных частично упорядоченных средах.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1. Установление сходного термодинамического поведения исследуемых в работе ЖК вблизи фазового перехода гексатик-смектик, в то время как при низкой температуре они обладают различными кристаллическими структурами. Экспериментально получено аномально низкое значение критического индекса для параметра порядка $\beta \approx 0.1$, что не соответствует предсказаниям ХҮ-модели, которая традиционно используется для описания фазового перехода гексатик смектик.
- 2. Подтверждение предсказаний мультикритической скэйлинговой теории для объёмной гексатической фазы в жидких кристаллах с высокой степенью точности. Экспериментально полученные значения параметров МКСТ $\lambda \approx 0.29$ и $\mu \approx 0.009$ хороню согласуются с теоретическими предсказаниями.
- 3. Теоретическая оценка угловой ширины дифракционного пика $\sqrt{\langle \delta \varphi^2 \rangle} = 4^\circ 5^\circ$ в трёхмерном многослойном гексатике.
- Метод реконструкции двумерной нарной функции распределения, который может быть применён для исследования двумерных систем с ориентационным порядком.
- Параметры структуры сверхрешётки мезокристалла, состоящего из напокристаллов PbS, а также высокая степень корреляции между ориентацией отдельных наночастиц и ориентацией сверхструктуры мезокристалла.

Достоверность научных результатов и выводов. Достоверность научных результатов определяется использованием современного метода рентгеновского кросс-корреляционного анализа, позволяющего определять значения параметров ориентационного порядка напрямую из дифракционных картин, измеренных автором на уникальном экспериментальном оборудовании станции P10 когерентного рентгеновского рассеяния на источнике синхротронного излучения третьего поколения PETRA III (г. Гамбург, Германия). Достоверность основных выводов работы подтверждается согласием с существующими теоретическими представлениями, а также соответствием с результатами, полученными другими экспериментальными методами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XIII международной конференции по исследованию поверхностей с помощью рентгеновского излучения и нейтронов SXNS13 (Гамбург, Германия, 2014 г.); на международной молодёжной научной школе RACIRI 2014 (Стокгольм, Швеция, 2014 г.); на международном совещании по исследованиям с помощью рентгеновского излучения, нейтронов и ноиных пучков на больших установках SNI2014 (Бони, Германия, 2014 г.); на научной сессии НИЯУ МИФИ (Москва, Россия, 2015 г.); на XIV европейской конференции по структурированным плёнкам ЕСОГ 14 (Генуя, Италия, 2015 г.); на XXVI международной конференции по жидким кристаллам ILCC 2016 (Кент, США, 2016 г.); на первом российском кристаллографическом конгрессе РКК-2016 (Москва, Россия, 2016 г.); на первом российско-немецком междисциплинарном студенческом семинаре «Nanoscale interdisciplinary research: physics, chemistry, biology, mathematics» (Москва, Россия, 2017 г.).

Личный вклад. Результаты, представленные в диссертационной работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Соискатель участвовал во всех экспериментах по рентгеновской дифракции, проводил обработку экспериментальных данных, выполнял теоретические оценки, разработал метод реконструкции двумерной ПФР, принимал участие в написании публикаций по теме диссертации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 нечатных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 4 в сборниках трудов российских и международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Полный объем работы составляет 160 страниц текста с 56 рисунками и 6 таблицами. Список литературы содержит 252 наименования.

Основное содержание работы

Во <u>введении</u> обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, обозначена цель, ставятся зада-

чи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. Рассматриваются общие свойства частично упорядоченных систем, их отличия от традиционных кристаллов, приводятся описания смектической (Sm-A) и гексатической (Hex-B) фаз ЖК. Смектическая фаза представляет собой набор параллельных молекулярных слоев. В каждом смектическом слое удлинённые ЖК-молекулы ориентированы перпендикулярно его плоскости, и между молекулами одного слоя наблюдается жидкостный позиционный порядок. Таким образом, каждый молекулярный слой смектического ЖК можно рассматривать как двумерную жидкость. Гексатик отличается от смектика тем. Что в каждом молскулянном слое появляется дальний ориентационный порядок (порядок в ориентации сторои локальных шестиугольников [1]), в то время как позиционный порядок остаётся ближним. Строение кристаллического (гексагонального), гексатического и смектического слоёв показано на рисунках 1(a) 1(b), а соответствующий структурный фактор S(q)рисунках 1(г) 1(е). Гексатическая фаза экспериментально обнаружена не только в ЖК, но и в ряде других двумерных систем: коллоидных кристаллах, сверхпроводниках с упорядочением магнитных вихрей, тонких плёнках с магнитными доменами противоположного знака и т. д.

Орнентационный порядок в гексатике описывается с помощью двухкомпонентного комплексного поля $\Psi_6(\mathbf{r}) = \psi_6 e^{i\theta_6}$, где угол $\theta_6(\mathbf{r})$ определяет орнентацию межмолекулярных связей по отношению к выбранной оси. На практике широкое распространение получило определение ориентационного порядка с номощью набора нараметров C_{6m} $(m=1,2,\dots)$, являющихся пормированными угловыми фурье-коэффициентами интенсивности рассеянного излучения $I(q,\varphi)$ [2]:

$$I(q_0, \varphi) = I_0(q_0) \left[\frac{1}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} C_{6m} \cos \left(6m(\varphi - \chi) \right) \right], \tag{1}$$

где q_0 – положение шика структурного фактора, φ – азимутальный угол, а угол χ соответствует ориентации дифракционной картины. Набор параметров

 C_{6m} , также как и поле Ψ_6 , даёт возможность макроскопического описания ориентационного порядка в гексатической фазе, а также позволяют исследовать свойства фазового перехода смектик—гексатик. В частности, в работе [2] показано, что параметры ориентационного порядка C_{6m} подчиняются скэйлинговому соотношению (так называемая мультикритическая скэйлинговая теориия):

$$C_{6m} = (C_6)^{\sigma_m}$$
, где $\sigma_m = m + x_m m(m-1)$. (2)

Коэффициент $x_m = \lambda - \mu m + \nu m^2 - \dots$ представляет собой многочлен по степеням номера гармоник, а его параметры зависят от размерности системы. Теория предсказывает, что для двумерного гексатика $x_m = 1$, а для трёхмерного $x_m \approx 0.3 - 0.008m$.

Другим примером частично упорядоченной системы является мезокристалл. Мезокристалл представляет собой материал, состоящий из большого числа нанокристаллов, которые образуют периодическую сверхструктуру; при

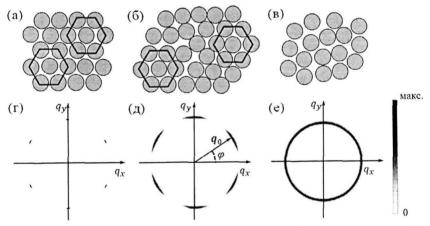


Рисунок 1 — Структура молекулярного слоя ЖК в (а) кристаллической, (б) гексатической и (в) смектической фазах. Проекции ЖК-молекул на плоскость слоя изображены в виде кругов, ориентационный порядок в кристаллической и гексатической фазах отвечает параллельной ориентации сторон локальных шестнугольников. Структурный фактор, соответствующий (г) кристаллической, (д) гексатической и (е) смектической фазам

этом отдельные нанокристаллы одинаково ориентированы (имеют коллинеарные кристаллографические направления), но пространственно отделены друг от друга. Практический интерес представляют мезоскопические материалы, состоящие из полупроводниковых наночастиц, связанных между собой с помощью органических молекул. Такие гибридные структуры обладают уникальными электронными транспортными свойствами, что делает их перспективными материалами для создания элементов для электроники и других практических применений [3]. Основной проблемой в настоящее время является создание больших мезокристаллов с жёсткой сверхструктурой, что позволило бы осуществить эффективный перенос электрического заряда между отдельными наночастицами.

Вторая глава посвящена методу рентгеновского кросс-корреляционного анализа. На рисунке 2 изображён пример рентгеновской дифракционной картины и введена полярная система координат (q,φ) , в которой удобно вычислять кросс-корреляционные функции. Для каждой экспериментально полученной дифракционной картины рассматривается кросс-корреляционная функция [4]

$$C(q_1, q_2, \Delta) = \langle I(q_1, \varphi) I(q_2, \varphi + \Delta) \rangle_{\varphi}, \qquad (3)$$

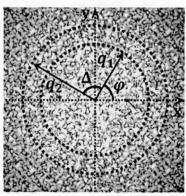


Рисунок 2 — Двумерная дифракционная картина и полярная система координат

где q_1 и q_2 – два выбранных значения проскции вектора рассеяния, $0 \le \Delta < 2\pi$ – угловая координата, $I(q,\varphi)$ – интенсивность рассеянного излучения, а $\langle \ldots \rangle_\varphi$ обозначает усреднение по углу. Для анализа угловой зависимости кросс-корреляционной функции удобно использовать её разложение в ряд Фурье:

$$C(q_1, q_2, \Delta) = \sum_{n} C_n(q_1, q_2) e^{in\Delta}$$
(4)

с комплексными коэффициентами

$$C_n(q_1, q_2) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} C(q_1, q_2, \Delta) e^{-in\Delta} d\Delta.$$
 (5)

Фурье-коэффициенты кросс-корреляционной функции $C_n(q_1,q_2)$ связаны с фурье-коэффициентами интенсивности соотношением [4]:

$$C_n(q_1, q_2) = I_n^*(q_1)I_n(q_2),$$
 (6)

где звёздочка обозначает комплексное сопряжение. Таким образом, величины $C_n(q_1,q_2)$ оказываются напрямую связаны с коэффициентами $I_n(q)$, которые, в свою очередь, определяются структурой системы.

В теоретических и экспериментальных работах [4,5] было показано, что форма индивидуальной частицы может быть определена по данным дифракции на двумерных системах, содержащих большое число отдельных частиц, при условии, что расстояния между частицами достаточно велики для того, чтобы можно было пренебречь интерференцией излучения, рассеянного разными частицами. Также имеются экспериментальные работы [6-8], в которых показано, что метод РККА чувствителен к ориентационному упорядочению в частично упорядоченных средах и этот метод можно использовать для непосредственного определения ориентационных параметров порядка по данным дифракции.

Третья глава посвящена экспериментальным методам; в ней приводится обзор источников синхротронного излучения, а также дано описание основных свойств синхротронного кольца PETRA III (DESY, Гамбург, Германия). Подробно описаны устройства формирования рентгеновского пучка и основные оптические элементы станции когерентного рассеяния P10, где про-

водились все обсуждаемые в данной работе эксперименты по рентгеновской дифракции.

В данной работе использовались толстые свободно подвешенные смектические плёнки ЖК, которые особенно удобны для проведения экспериментов по рентгеновской дифракции: их толщину можно контролировать, на их структуру не оказывает влияния подложка, а дне свободные поверхности плёнки нараллельны смектическим слоям ЖК [9]. Плёнки натягивались внутри специальной камеры FS1 (INSTEC) при температуре порядка 10° С выше точки фазового перехода Sm-A-Hex-B. Толщина плёнок определялась методом оптической рефлектометрии с помощью оптоволоконного спектрометра AVANTES и составляла от 3 до 20 мкм.

Четвёртая глава посвящена описанию экспериментальных исследований гексатической фазы ЖК и их теоретической интерпретации. Плёнки трёх ЖК разного состава (3(10)OBC, 75OBC, PIRO6) были расположены перпендикулярно падающему рентгеновскому пучку (E = 13 кэB), и дифракционные картины в геометрии на прохождение регистрировались двухкоординатным детектором (рисунок 3). Во время эксперимента смектические плёнки плавно охлаждались до перехода в гексатическую фазу с последующей кристаллизацией. Температура T_C фазового перехода Sm-A Hex-B для 3(10)OBC и 75OBC составляла соответственно 66.3 °C и 63.8 °C, а для PIRO6 – 92.6 °C. Для удобства описания экспериментов используется относительная температура $\Delta t = T - T_C$, отсчитываемая от точки фазового перехода T_C . Первые два вещества при охлаждении кристаллизуются в ромбическую фазу (Cr-E), характерной особенностью которой является наркетное (herringbone) расположение проекций ЖК-молекул на плоскость слоя, а вещество PIRO6 при охлаждении кристаллизуется в обычный гексагональный кристалл (Cr-B). Такой выбор ЖК-веществ для исследования позволил изучать общие свойства гексатической фазы, независимо от того, какой вид инзкотемпературной кристаллической фазы (Ст-Е или Ст-В) возникает при охлаждении гексатика.

Величина позиционной корреляционной длины определялась по формуле $\xi = 1/\Delta q$, где Δq – полуширина дифракционного пика на его полувысоте в радиальном направлении. В смектической фазе корреляционная длина со-

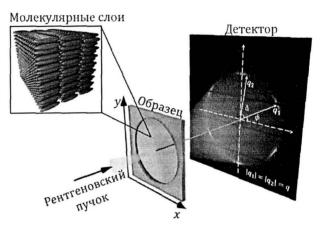


Рисунок 3 — Схема проведения эксперимента по рассеянию рентгеновского излучения на свободно подвешенных ЖК-плёнках. Сфокусированный рептгеновский пучок падает нормально к поверхности плёнки. Рассеянное излучение регистрируется детектором, расположенным за образцом. На вставке показана ориентация молекул ЖК по отношению к поверхности плёнки

ставляет порядка 1-2 нм для всех исследуемых веществ. В гексатической фазе величина ξ возрастает при охлаждении, что свидетельствует о взаимодействии позиционного и ориентационного упорядочений. Отличающийся характер возрастания позиционной корреляционной длины в гексатической фазе для различных веществ связан, по-видимому, с разной величиной константы этого взаимодействия.

Используя предложенный в работе [10] эффективный гамильтониан, было показано, что в пределе толстых гексатических плёнок, состоящих из большого числа молекулярных слоёв, среднеквадратичная флуктуация фазы параметра порядка θ_6 может быть оценена с помощью выражения:

$$\langle \delta \theta_6^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi K_A} F(x)$$
, где
$$F(x) = \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{2}{\sqrt{x}} \operatorname{arctg} \sqrt{x} \quad \text{и} \quad x = \frac{Ja^2}{K_A}.$$
 (7)

Здесь a — среднее расстояние между молекулами ЖК в одном слое, а K_A и J — упругие константы, определяющие соответственно жёсткость ориентаци-

онного взаимодействия в индивидуальном слое и между слоями. Подставляя характерные для исследуемых ЖК значения параметров, получаем оценку $\sqrt{\langle \delta \theta_6^2 \rangle} = 4^\circ - 5^\circ$. Экспериментально величина $\sqrt{\langle \delta \theta_6^2 \rangle}$ может быть определена по угловой ширине дифракционных пиков, которая в гексатической фазе составляет $\sqrt{\langle \delta \varphi^2 \rangle} = 3^\circ - 5^\circ$.

С помощью рентгеновского пучка, сфокусированного до размеров порядка 2×3 мкм², плёнки ЖК были просканированы в направлении, перпендикулярном к падающему пучку. Анализ дифракционных картин, снятых в разных точках плёнки, указывает на значительные пространственные неоднородности параметров ориентационного порядка вблизи точки фазового перехода смектик—гексатик, а также на формирование больших доменов с одинаковой ориентацией межмолекулярных связей в низкотемпературной гексатической фазе. При этом резких границ между доменами с разной ориентацией связей не наблюдалось; вместо этого ориентационный порядок плавно менялся при переходе от одного домена к другому.

Анализ температурной зависимости параметров ориентационного порядка проведён на основе теории мультикритического скэйлинга [2]. На рисунке 4(a) показана температурная зависимость ориентационных параметров порядка C_{6m} для вещества 3(10)OBC, полученная методом РККА. В смектической фазе все параметры ориентационного порядка равны нулю, а при

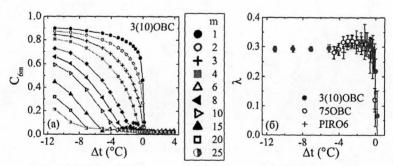


Рисунок 4— (а) Температурная зависимость ориентационных параметров порядка C_{6m} (m=1-25) для 3(10)ОВС. Шкала значений m показана справа. (б) Температурная зависимость параметра λ мультикритической скэйлинговой теории для трёх ЖК-веществ

охлаждении ниже температуры фазового перехода смектик-гексатик, гармоники, кратные шести, начинают появляться одна за другой. На рисунке 4(б) показаны температурная зависимость параметра λ мультикритческой скэйлинговой теории, полученная аппроксимацией экспериментальных данных с помощью соотношения (2). Для всех трёх веществ $\lambda=0.27-0.31$, что согласуется с предсказаниями МКСТ. Большое число непулевых параметров ориентационного порядка для 3(10)ОВС позволило экспериментально получить значение линейной поправки $\mu\approx0.009\pm0.001$, а также оценить квадратичную поправку $\nu\sim10^{-4}$, что также хороно согласуется с теоретическими расчётами [2].

Для исследования критических свойств фазового перехода смектикгексатик, температурные зависимости параметров ориентационного порядка были анпроксимированы с помощью степенного закона:

$$C_{6m} \propto |T - T_{C,m}|^{\beta_m}, \tag{8}$$

где $T_{C,m}$ — температура появления m-ого параметра порядка (рисунок 5). Для всех трёх веществ критический индекс первой гармоники ориентационного порядка C_6 оказался аномально малым: $\beta_1 \approx 0.1$. При этом XY-модель, которая должна описывать фазовый переход смектик—гексатик, исходя из соображе-

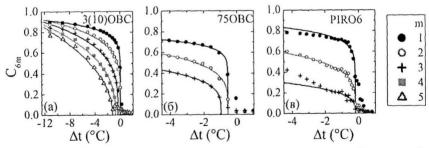


Рисунок 5 — Температурная зависимость нараметров порядка C_{6m} для трёх ЖК-веществ: (a) 3(10)OBC (m=1-5), (б) 75OBC (m=1-3) и (в) PIRO6 (m=1-3). Силошными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных с помощью соотношения (8). Справа показана шкала для разных значений m

ний симметрии, предсказывает для критического индекса параметра порядка значение $\beta \approx 1/3$ в трёхмерном случае. Близкое к экспериментальному малое значение критического индекса $\beta = 1/12$ даёт решёточная модель Поттса, однако связь между симметрией гексатического порядка в ЖК и решёточной моделью остаётся невыясненной [11]. Также экспериментальные данные свидетельствуют о связи между температурными зависимостями ориентационных параметров порядка вида $C_{6m} \sim (C_6)^m$, которая может быть описана с учётом нелинейного взаимодействия между ориентационными параметрами порядка.

Пятая глава посвящена восстановлению двумерной ПФР по данным рентгеновской дифракции. Парная функция распределения $g(\mathbf{r})$ связана со структурным фактором $S(\mathbf{q})$ через преобразование Фурье:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \langle n \rangle \int (g(\mathbf{r}) - 1)e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}d\mathbf{r}, \qquad (9)$$

где $\langle n \rangle$ — средняя плотность частиц в системе. В случае двумерных систем удобно перейти к полярным координатам: $\mathbf{r} = \{r, \theta\}$ и $\mathbf{q} = \{q, \varphi\}$. Можно показать, что между угловыми фурье-коэффициентами парной функции распределения $g_n(r)$ и угловыми фурье-коэффициентами структурного фактора $S_n(q)$ существует связь:

$$g_n(r) = \delta_{0,n} + \frac{1}{2\pi \langle n \rangle i^n} \int_0^{+\infty} (S_n(q) - \delta_{0,n}) J_n(qr) q dq,$$
 (10)

где $\delta_{0,n}$ — дельта-символ Кронекера, а $J_n(qr)$ — функция Бесселя первого рода. Если частицы, из которых состоит система, обладают вращательной симметрией, то тогда коэффициенты Фурье структурного фактора могут быть напрямую вычислены из коэффициентов Фурье интенсивности через соотношение $S_n(q) = I_n(q)/(N|f(q)|^2)$, где N — число частиц в системе, а f(q) — усреднённый по углу форм-фактор индивидуальной частицы. Тогда двумерная ПФР может быть представлена в виде суммы по всем угловым гармоникам, определённым в уравнении (10):

$$g(r,\theta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g_n(r)e^{in\theta}.$$
 (11)

ПФР содержит в себе информацию как о позиционном порядке, так и об ориентационном упорядочении частиц в системе. Если последнее отсутствует, то в сумме (11) все слагаемые с $n \neq 0$ равны нулю.

Полученные соотношения (10), (11) были применены для построения экспериментальной ПФР в ЖК. Пример восстановленной ПФР для вещества 3(10)ОВС показан на рисунке 6. В смектической фазе ПФР является изотропной, тогда как в гексатической фазе наблюдается вращательная симметрия шестого порядка. Также корреляции в гексатике спадают на значительно больших расстояниях, чем в смектике, что свидетельствует о возрастании позиционной корреляционной длины при охлаждении.

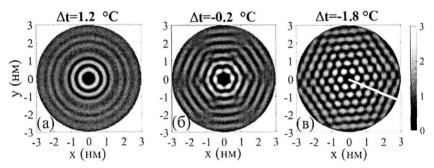


Рисунок 6 — Двумерная ПФР, соответствующая одному молекулярному слою ${\rm KK}$ -плёнки ${\rm 3(10)OBC}$, в смектической фазе (а), вблизи точки фазового перехода смектик-гексатик (б) и в гексатической фазе (в). Белая линия показывает паправление на один из ников структурного фактора

Для определения позиционной корреляционной длины по ПФР надо рассмотреть проекцию функции $g(\mathbf{r})-1$ на направление одного из ников структурного фактора (рисунок 6(в)). Обычно структурный фактор в частично упорядоченных средах может быть хорошо описан с номощью функции Лоренца $S(q) \propto \gamma^2/[(q-q_0)^2+\gamma^2]$, где q_0 – положение главного пика структурного фактора, а γ – его полуширина на полувысоте. Можно показать, что в таких системах на больших расстояниях рассматриваемая проекция убывает по экспоненциальному закону:

$$g_{\rm pr}(x) \propto \cos(q_0 x) e^{-\gamma |x|},$$
 (12)

где x — координата вдоль направления проецирования, а γ в показателе экспоненты — это величина, равная обратной корреляционной длине. При этом закон убывания самой ПФР $g(\mathbf{r})$ может быть разным в различных направлениях, из-за чего определение корреляционной длины обычным способом, т.е. по асимптотическому спаданию позиционных корреляций на больших расстояниях, может давать разные результаты, в зависимости от выбранного направления.

Шестая глава посвящена исследованию ориентационного упорядочения в мезокристалле, состоящем из наночастиц PbS диаметром 6.2 ± 0.3 нм, покрытых дикарбоксилом тетратиафульвалена [12]. Мезокристалл был приготовлен методом медленной кристаллизации из раствора на подложке $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ толщиной 50 нм, прозрачной для жёсткого рентгеновского излучения. С помощью электронной микроскопии было подтверждено формирование сверхструктуры мезокристалла. Рентгеновский пучок с энергией E=13.8 кэВ был сфокусирован до размера 400×400 нм². С помощью двухкоординатного детектора одновременно регистрировалось малоугловое рассеяние от сверхрешётки мезокристалла и брэгговские пики от атомной решётки сульфида свинца (рисунок 7).

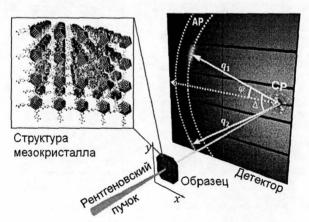


Рисунок 7 — Схема экспериментальной установки. С помощью детектора регистрировалось рассеяние от сверхрешётки (СР) и от атомной решётки (АР). На вставке показано схематичное изображение структуры мезокристалла

Установлено, что картина рассеяния от сверхрешётки соответствует тетрагональной объёмноцентрированной структуре. Брэгговские пики от атомной решётки вытянуты в азимутальном направлении примерно в три раза по сравнению с размерами в радиальном направлении (рисунок 7). Это свидстельствует о разбросе в ориентации напочастиц, который можно оценить в $\Delta\Phi = 10^{\circ} - 15^{\circ}$.

Используя сильно ефокусированный рентгеновский пучок, можно проанализировать изменение дифракционных профилей в зависимости от положения на образце, что даёт информацию об однородности структуры образца. На рисунке 8 показана ориентационная карта дифракционных пиков, которая отображает угловое положение дифракционных пиков от сверхрешётки (рисунок 8(a)) и от атомной решётки (рисунок 8(б)). Из этой карты видно, что образец имеет доменную структуру с характерным линейным размером доменов 2-4 мкм и границами раздела порядка 0.5 мкм. Внутри одного домена структура образца однородная; причём ориентация сверхрешётки коррелирует с ориентацией атомной решётки сульфида свища.

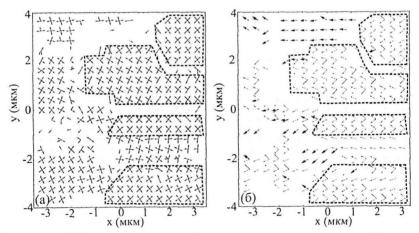


Рисунок 8 — Карта ориентации дифракционных пиков от сверхрешётки при $q=1.72~{\rm nm}^{-1}$ (а) и брэгговских пиков от атомной решётки при $q=1.83~{\rm \AA}^{-1}$ (111-рефлекс, малые стрелки) и $q=2.12~{\rm \AA}^{-1}$ (200-рефлекс, большие стрелки) (б). Пунктирной линией выделены песколько доменов

Исследование корреляций между ориентацией сверхрешётки мезокристалла и отдельных наночастиц проводилось методом РККА. Кросс-корреляционная функция $C(q_1,q_2,\Delta)$ вычислялась по формуле (3), где $q_1=1.83~{\rm \AA}^{-1}$ соответствовало {111}-рефлексам от атомной решётки PbS, а $q_2=1.72~{\rm Hm}^{-1}$ соответствовало {112}-рефлексам от тетрагональной сверхрешётки. Таким образом, кросс-корреляционная функция содержала в себе информацию об относительной ориентации атомной решётки и сверхрешётки.

На рисунке 9(a) показана кросс-корреляционная функция $\langle C(q_1,q_2,\Delta)\rangle$, вычисленная по экспериментально измеренным дифракционным профилям. Она имеет восемь пиков, положение которых соответствуют разнице между азимутальным положением $\{111\}$ -рефлексов атомной решётки и $\{112\}$ -рефлексов сверхструктуры. Для того, чтобы объяснить положение этих пиков, была построена модель, учитывающая взаимное расположение рефлексов от атомной решётки и тетрагональной сверхрешётки (рисунок 9(6)). В модели предполагалось, что нанокристаллы PbS ориентированны относительно сверхрешётки таким образом, что все три кристаллографические оси <100> и две

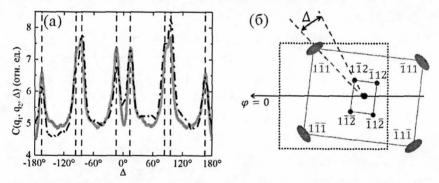


Рисунок 9 — (а) Экспериментально полученная кросс-корреляционная функция $\langle C(q_1,q_2,\Delta)\rangle$ (сплошная линия) и результат моделирования (пунктирная линия). (б) Схема взаимного расположения {111}-рефлексов от атомной решётки PbS и {112}-рефлексов от тетрагональной сверхрешётки. Показан минимальный угол $\Delta=14^\circ$, соответствующий разности между угловыми положениями рефлексов атомной решётки и сверхрешётки. Пунктирной рамкой выделена часть обратного пространства, регистрируемая детектором

оси <110> совнадают в обеих структурах. Было установлено, что положение пиков кросс-корреляционной функции совнадает с экспериментом при величине тетрагонального искажения c/a=1.22. Модельная кросс-корреляционная функция показана на рисунке 9(a). Положение, а также ширина пиков, полученных из модели, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В заключении приведены основные результаты и выводы:

- 1. Показано, что ЖК-вещества, образующие при низких температурах разные кристаллические (Cr-E или Cr-B) структуры и имеющие различную температурную область существования гексатической фазы, проявляют сходное термодинамическое поведение вблизи фазового перехода смектик-гексатик.
- 2. Установлено, что позиционное упорядочение в гексатической фазе ЖК сильно связано с ориентационным порядком, поэтому при росте ориентационных параметров порядка при понижении температуры позиционная корреляционная длина также возрастает. Конкретный вид температурной зависимости различается в разных веществах и зависит от величины взаимодействия между ориентационным и позиционным порядком.
- 3. На основе представлений о гексатической фазе в объёмных ЖК как о системе взаимодействующих нараллельных молекулярных слоёв с ориентационным порядком получена теоретическая оценка ширины гексатического шка в азимутальном направлении. Экспериментально измеренные значения в 3° 5° хорошо согласуются с предсказаниями этой модели.
- 4. Обнаружены сильные пространственные неоднородности нараметров ориентационного порядка вблизи фазового перехода смектик-гексатик. При более низкой температуре в гексатической фазе формируются большие области с однородным распределением параметров ориентационного порядка.
- Установлено, что параметры ориентационного порядка для ЖК 3(10)ОВС, 75ОВС и PIRO6 подчиняются степенному скэйлинговому закону, предсказываемому мультикритической теорией. Значения пара-

- метра λ лежат в дианазоне 0.27–0.31. Для 3(10)OBC удалось определить также величину линейной поправки, $\mu=0.009$. Все экспериментально полученные значения хорошо согласуются с теоретическими оценками для объёмных гексатических ЖК.
- 6. Методом рештеновского кросс-корреляционного анализа получены температурные зависимости параметров ориентационного порядка в гексатической фазе. Во всех трёх веществах было получено аномально низкое значение критического индекса $\beta_1 \approx 0.1$, которое не соответствует предсказаниям ХҮ-модели в трёхмерном случае. Между температурными зависимостями нараметров ориентационного порядка выполняется соотношение $C_{6m} \sim (C_6)^m$, свидетельствующее о нелинейной связи между различными параметрами ориентационного порядка.
- 7. Разработан метод реконструкции двумерной парной функции распределения по данным рентгеновской дифракции. С помощью этого метода были построены ПФР для одного молекулярного слоя смектической и гексатической фаз ЖК. Значения позиционной корреляционной длины, определённые по экспоненциальному спаданию позиционных корреляций, обратно пропорциональны полуширине дифракционных пиков в радпальном направлении.
- 8. С помощью сильно сфокуспрованного рептгеновского пучка исследована доменная структура мезокристалла из наночастиц PbS. Характерный линейный размер доменов, полученный в этих экспериментах, составлял от 2 до 4 мкм, расстояние между доменами порядка 0.5 мкм. Внутри каждого домена ориентация как отдельных нанокристаллов PbS, так и всей сверхструктуры в целом, однородны и коррелируют друг с другом.
- 9. С помощью метода РККА вычислена кросс-корреляционная функция, карактеризующая взаимную ориентацию наночастиц PbS и сверхрешётки. Определена структура сверхрешётки, которая представляет собой объёмноцентрированную тетрагональную структуру с параметрами ячейки $a=b=7.9\pm0.4$ им и $c=9.7\pm0.4$ им, что соответствует тетрагональному искажению c/a=1.22. Также установлена высокая степень

корреляции между ориентацией сверхрешётки и атомной решётки PbS, а именно, было показано, что кристаллографические направления [100], [010], [001], [110] и [110] совпадают для обеих структур.

Публикации автора по теме диссертации:

- I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, E. A. Sulyanova, O. Y. Gorobtsov, A. G. Shabalin, A. V. Zozulya, A. P. Menushenkov, M. Sprung, B. I. Ostrovskii, and I. A. Vartanyants. Spatially resolved x-ray studies of liquid crystals with strongly developed bond-orientational order // Phys. Rev. E. 2015. Vol. 91, no. 4. – P. 042506 (7 pp.).
- I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, A. P. Menushenkov, B. I. Ostrovskii, and I. A. Vartanyants. Direct reconstruction of the two-dimensional pair distribution function in partially ordered systems with angular correlations // Phys. Rev. E. - 2016. - Vol. 94, no. 3. - P. 030701 (5 pp.).
- I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, A. P. Menushenkov, B. I. Ostrovskii, and I. A. Vartanyants. Analysis of the shape of x-ray diffraction peaks originating from the hexatic phase of liquid crystal films // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 2017.
 Vol. 647, no. 1. - P. 169-178.
- I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, E. A. Sulyanova, O. Yu. Gorobtsov, A. G. Shabalin, A. V. Zozulya, A. P. Menushenkov, M. Sprung, A. Krowczynski, E. Gorecka, B. I. Ostrovskii, and I. A. Vartanyants. Structure studies of the bond-orientational order and the hexatic-smectic transition in liquid crystals of various compositions // Soft Matter. – 2017. – Vol. 13, no. 17. – P. 3240-3252.
- I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, B. I. Ostrovskii, O. Y. Gorobtsov, E. A. Sulyanova, A. G. Shabalin, A. V. Zozulya, M. Sprung, I. A. Vartanyants. Bondorientational order in liquid crystal membranes // Abstracts of 13th Surface X-ray and Neutron Scattering Conference — DESY, Hamburg, Germany, 2014.
 P. 177.
- И. А. Залужный, Р. П. Курта, Е. А. Сульянова, О. Ю. Горобцов, А. Г. Шабалин, А. В. Зозуля, А. П. Менушенков, М. Шпрунг, Б. И. Островский и И. А. Вартаньянц. Исследование структуры жидких кристаллов с даль-

- ним ориентационным порядком // Аннотации докладов научной сессии НИЯУ МИФИ-2015, Т. 2. НИЯУ МИФИ. Москва, 2015. С. 163.
- И. А. Залужный, Р. П. Курта, А. В. Зозуля, А. П. Менушенков, М. Шпрунг, Б. И. Островский и И. А. Вартаньянц. Рентгеновские исследования гексатических жидких кристаллов // Сборник тезисов первого российского кристаллографического конгресса. – Москва, 2016 – С. 142.
- I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, E. A. Sulyanova, O. Yu. Gorobtsov, A. G. Shabalin, A. V. Zozulya, A. P. Menushenkov, M. Sprung, A. Krowczynski, E. Gorecka, B. I. Ostrovskii, and I. A. Vartanyants. An anomalous behavior of the bond-orientational order parameters at the smectic-hexatic phase transition // Abstracts of the First German-Russian Interdisciplinary Student Workshop «Nanoscale Interdisciplanary Research: Physics, Chemistry, Biology, Mathematics» – Moscow, 2017. – P. 44.

Список литературы

- Halperin, B. I., Nelson, D. R. Theory of Two-Dimensional Melting // Phys. Rev. Lett. - 1978. - Vol. 41. - P. 121-124.
- Aharony, A., Birgeneau, R. J., Brock, J. D., Litster, J. D. Multicriticality in Hexatic Liquid Crystals // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 57. — P. 1012–1015.
- Scheele, M., Brutting, W., Schreiber, F. Coupled organic-inorganic nanostructures (COIN) // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 97–111.
- Kurta, R. P., Altarelli, M., Vartanyants, I. A. Adv. Chem. Phys. // Adv. Chem. Phys. John Wiley & Sons, Inc., 2016. Vol. 161. P. 1–39.
- Pedrini, B., Menzel, A., Guizar-Sicairos, M. et al. Two-dimensional structure from random multiparticle X-ray scattering images using cross-correlations // Nat. Commun. — 2013. — Vol. 4. — P. 1647.
- Wochner, P., Gutt, C., Autenrieth, T. et al. X-ray cross correlation analysis uncovers hidden local symmetries in disordered matter // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2009. — Vol. 106, no. 28. — P. 11511-11514.
- 7. Kurta, R. P., Ostrovskii, B. I., Singer, A. et al. X-ray cross-correlation analysis of liquid crystal membranes in the vicinity of the hexatic-smeetic phase

- transition // Phys. Rev. E. 2013. Vol. 88. P. 044501.
- Kurta, R. P., Grodd, L., Mikayelyan, E. et al. Local structure of semicrystalline P3HT films probed by nanofocused coherent X-rays // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 17. — P. 7404–7410.
- de Jeu, W. H., Ostrovskii, B. I., Shalaginov, A. N. Structure and fluctuations of smeetic membranes // Rev. Mod. Phys. — 2003. — Vol. 75. — P. 181–235.
- Aharony, A., Kardar, M. Diffraction Patterns from Thin Hexatic Films // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 61. — P. 2855-2858.
- Kats, E. I., Lebedev, V. V., Muratov, A. R. Theory of the anomalous critical behavior for the smectic-A-hexatic transition // Phys. Rev. E. - 2016. --Vol. 93. - P. 062707.
- André, A., Zherebetskyy, D., Hanifi, D. et al. Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate // Chem. Mater. 2015. Vol. 27, no. 23. P. 8105–8115.

26

Подписано в печать: 27.

27.06.2017

Заказ № 12031 Тираж - 100 экз.
Печать трафаретная. Объем: 1,5 усл.п.л.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варплавское пг., 36
(977) 518-13-77 (499) 788-78-56
www.autoreferat.ru riso@mail.ru