

A. Cviki, VTS Maribor ter
 IJS Ljubljana
 V. Dimic, M. Dušić, E. Krištof, E. Srebotnjak
 IJS Ljubljana

REFLEKAT

KVAZI-ELASTICNA RAZŠIRITEV SIPANIH
 NEVTRONOV V NEMATSKIH TEKOČIH KRISTALIH

QUASI-ELASTIC NEUTRON LINE BROADENING
 IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS

VSEBINA - Na osnovi postavljenega modela nevtijudnih torzije-
 skih nihanj amplitud φ_0 togih ploskih molekul, smo izračunali kva-
 zielastično razširitev sipanih nevtronov ter primerjali rezultate
 z izmerjenimi vrednostmi na vzorcu holesterinskega propionata. Uje-
 manje z eksperimentom je dobro.

ABSTRACT - On the basis of a new random walk torsional osci-
 llations model of the amplitude φ_0 of rigid flat molecules a quasi-
 elastic neutron line broadening has been calculated and the results
 compared to the measurements obtained on the sample of cholesteryl
 propionate. A good agreement was obtained.

1. UVOD

Kvazi-elastičen del spektra nekoherentnega sipanja nevtronov
 na vzorcih trdnih snovi in tekočin običajno poskušajo razložiti s
 translacijo in rotacijo same molekule /1,2/. Opis omenjenih pojavov
 sloni na več različnih modelih, izmed katerih se najbolj često upo-
 rablja model preproste translacijske difuzije težišča molekule v
 povezavi z enim ali drugim modelom skokovite rotacijske difuzije
 molekule. Za slednjega je značilno dejstvo, da neodvisno od detajl-
 nega rotacijskega mehanizma, se molekula zavrti za 360° okoli
 njene vzdolžne osi.

Toda, dobro je poznano dejstvo, da so molekule, ki tvorijo
 tekoče kristale v splošnem ploske in sestojijo iz tega zana. ...
 ga dela (ki ga tvorijo bencenovi obroči) ter bolj ali manj ...
 repov, ki jih sestavljajo CH_2 grupe.

V članku je za primer nematskih tekočih kristalov opisana nov model rotacijskega gibanja molekule okoli vzdolžne osi. Model izhaja iz naslednjih opazovanj: za nematske faze je karakterističen pojav popolne neurejenosti molekularnih težišč, toda zaradi odločilne rotacijske sile dolgega dosega so vse molekule v povprečju orientirane v vzdolžni smeri, ki definira (makroskopsko) enosno simetrijo vzorca. Očitno je, da bi za popolno 360° rotacijo istočasno translatorno se gibajočih ploskih molekul bila potrebna izrazita koncentracija rotacijskega gibanja, ki pa je niso zasledili. Problem gibanja postane zlasti pereč pri študiju tekočih kristalov z metodo sipanja nevtronov in delno spinskega odmeva, kjer tako translacija kot tudi rotacija odločujoče oblikujeta dobljene spektre. Ker močnih korelacij rotacijskega molekularnega gibanja v tekočih kristalih niso opazili, lahko predpostavimo, da molekule namesto 360° skokovite rotacije, torzijsko nihajo okoli vzdolžne osi z amplitudo ψ_0 . Najpomembnejša ovira polne 360° rotacije nastopi vsled kontaktov med protoni bencenovih obročev, zato fluktuacije vrtilnih momentov vplivajo na molekulo na tak način, da se proton bencenovega obroča giblje po delu loka, ki oklepa kot $2\psi_0$ ter leži v xy ravnini, če predpostavimo, da je z -telesna os molekule v prostoru konstantna.

Kot izhodišče pri izračunu inkohherentne sipalne funkcije protonov, ki tvorijo (togo) molekulo, služi model tavajočega kroka v eni razsežnosti (random walk), problem, ki je v literaturi dobro poznan /3/. Privzamemo, da je proton molekule podvržen stohastičnim korakom enakih dolžin po delu krožnice polmera d . Dolžino koraka merimo v enotah kota ψ , ki ga opiše vektor \vec{d} protona pri vsakem koraku. Pogoji, ki ga postavimo za gibanje protona (in na tak način definiramo naključno torzijsko gibanje toge molekule) sestojijo v dejstvu, da je linearna razsežnost, ki je protonu dosegljiva, omejena na ločni interval dolžine $d \cdot 2\psi_0$, kajti pri kotu $\pm \psi_0$ definiramo popolnoma reflektirajočo bariero v smislu, da kadarkoli pride proton v položaj, definiran s kotoma $\pm \psi_0$, je verjetnost, da se vrne (odbije) v nasprotno smer, enaka 1. V tem primeru, če izvedemo splošitvijo izraza, podanega v /3/, dobimo

$$W(\psi, t, \psi_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\psi^2/4Dt} + e^{-(2\psi_0 - \psi)^2/4Dt} + e^{-\psi^2/4Dt} \right]$$

kar predstavlja verjetnostno gostoto, da se bo proton po velikem številu korakov nahajal v intervalu med r in $r+dr$ v času t , če se je v času $t=0$ nahajal v izhodišču ob pogoju, da se giblje med dveh popolnoma reflektirajočima barierama, postavljenima pri r_1 ter r_2 . V zgornjem izrazu predstavlja λ tako definirano "Torzijsko" difuzijsko konstanto.

Intenziteta nekoherentno sipanih nevtronov je sorazmerna nekoherentnemu delu molekularne sipalne funkcije, $S_{inc}(Q, \omega)$, ki je za en proton podana z [4],

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int I_S(Q, t) e^{-i\omega t} dt \quad (2)$$

to je Fourierjevo transformacijo vmesne sipalne funkcije, $I_S(Q, t)$. Če privzamemo običajno predpostavko, da sta translacijsko in rotacijsko gibanje molekule nesklopljeni, potem za vmesno sipalno funkcijo dobimo izraz:

$$I_S(Q, t) = \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}(t)} \right\rangle = \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}(0)} e^{i\vec{Q}\vec{r}(t)} \right\rangle \quad (3)$$

kjer $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ ter $\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{k}_0)^2$ predstavljata vektor prenosa gibalne količine vpadlega nevtrona (valovnega vektorja \vec{k}_0) na vzorec ter prenos kinetične energije pri sipanju na vzorec $\vec{r}(0)$, predstavlja krajevni vektor iz izhodišča laboratorijskega koordinatnega sistema do težišča molekule v času $T=0$ in $\vec{r}(0)$ je pa krajevni vektor protona, ki kaže iz molekularnega (telesnega) sistema z izhodiščem v težišču molekule.

Laboratorijski koordinatni sistem definiramo tako, da je njegova z-os vzporedna osi enosne simetrije nematske faze (in je tako tudi vzporedna z-osi molekularnega sistema), v ravnini, definirani z $\vec{r}(0)$ ter z-osjo pa leži x-os laboratorijskega sistema. $\vec{r}(t)$ tedaj (oziroma projekcija $\vec{r}(t)$ na x-y ravnino) "niha" okoli x-koordinatne osi z amplitudo ψ_0 . Vektor \vec{Q} je v laboratorijskem sistemu opisan s polarnima kotoma Θ in Ψ . S tem, da smo privzeli, da so molekule popolnoma orientirane (parameter urejenosti $S=1$) smo zanemarili vpliv temperature na obliko spektra, ki nastopi preko (temperaturno odvisne) preferenčne molekularne orientacije, kot jo

popisuje parameter urejenosti S . Storzjena napaka je majhna, kajti sipanje nevtronov z metodo časa preleta nevtronov pri naši instrumentalni ločljivosti te temperaturne odvisnosti v splošnem ne zazna.

V okviru Gaussove aproksimacije za translacijsko gibanje težišča molekule /4/ v zgoraj definiranem koordinatnem sistemu je nekoherentni del molekularne sipalne funkcije podan z

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar \varphi_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\varphi_0}^{\varphi_0} \int_0^{2\varphi_0} (2\varphi_0 \sin \Theta \sin \frac{\varphi}{2}) e^{-i\omega t} \times e^{-Q^2 D t} W(\varphi, t; \varphi_0) d\varphi dt \quad (4)$$

kjer je D povprečna molekularna translacijska difuzijska kontakta /5/, $W(\varphi, t; \varphi_0)$ pa definira enačba (1). Po dolgem izračunu /6/ dobimo

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar \varphi_0 \mathcal{R}} \left\{ \int_0^{2\varphi_0} (\varphi d \sin \Theta) \cdot \left[I(k=0) P^+(k=0) + H(k=0) C^-(k=0) \right] + \sum_{h=1}^{\infty} \int_0^{2\varphi_0} (\varphi d \sin \Theta) \left[I(h) P^+(h) + H(h) C^-(h) + K(h) P^-(h) - L(h) C^-(h) \right] \right\} \quad (5)$$

kjer je

$$\mathcal{R} = (\omega^2 + Q^4 D^2)^{1/4} \mathcal{R}^{-1/2}$$

$$I(h) = \frac{\cos \delta (D \sin \delta + h) + D \sin \delta \cos \delta}{D \cos^2 \delta + (h + D \sin \delta)^2}$$

$$H(h) = \frac{\sin \delta (D \sin \delta + h) - D \cos^2 \delta}{D \cos^2 \delta + (h + D \sin \delta)^2}$$

$$K(h) = \frac{\cos \delta (h - D \sin \delta) - D \sin \delta \cos \delta}{D \cos^2 \delta + (h - D \sin \delta)^2} \quad (6)$$

$$L(h) = \frac{D \cos^2 \delta + (h - D \sin \delta) \sin \delta}{D \cos^2 \delta + (h - D \sin \delta)^2}$$

$$P^{\pm}(h) = e^{-3D\varphi_0 \cos \delta} \cdot \sin [3(h \pm D \sin \delta) \varphi_0] + \\ + \sin (D\varphi_0 \cos \delta) \cdot \sin [(h \pm D \sin \delta) \varphi_0]$$

$$C^{\pm}(h) = e^{-3D\varphi_0 \cos \delta} \cdot \cos [3(h \pm D \sin \delta) \varphi_0] - \\ - \cos (D\varphi_0 \cos \delta) \cdot \cos [(h \pm D \sin \delta) \varphi_0]$$

in

$$\operatorname{ctg} (2\delta) = \frac{g^2 D}{|\omega|}$$

Vidimo, da nekoherentna molekularna sipalna funkcija zavisi od štiri-
rih parametrov: R , D , d ter φ_0 , kjer je d projekcija vektorja \vec{r} na
 x - y ravnino.

2. EKSPERIMENT

Z namenom, da bi preizkusili opisani model naključnega torzijskega nihanja molekule okoli njene vzdolžne osi, smo opravili sipanja nevtronov na vzorcu holesterinskega propionata v kolesterinski fazi pri $T = 100$ °C. Vzorec se je nahajal v aluminijasti posodi kvadratne oblike takšne debeline, da je znašala transmisija nevtronov približno 85 %. Dobljeni spektri se nanašajo na neorientiran vzorec, kajti z razpoložljivim magnetom nismo uspeli ustvariti za orientacijo vzorca potrebne gostote magnetnega polja.

Kvazi-elastično razširitev Be-filtriranega nevtronskega vpadnega žarka smo merili s spektrometrom na čas preleta, ki ga upravlja CDC 1700 računalnik ob reaktorju TRIGA Mark II v Ljubljeni. Za povečanje vpadne gostote toka nevtronov smo se poslužili izvora hladnih nevtronov s tekočim metanom, ki je vgrajen v tangencialni kanal reaktorja.

3. REZULTATI

$S_{inc}(Q, \omega)$ je zapletena funkcija svojih parametrov. Najbolj preprosti način preverjanja opisane modela prečnih naključnih torzijskih nihanj toge ploskve molekule z eksperimentom, sestoji v primerjavi izračunane širine na polovični višini kvazi-elastičnega vrha z izmerjenimi vrednostmi, dobljenimi na neorientiranem vzorcu holesterinskega propionata v kolesterinski fazi pri $T = 100$ °C. Z ozirom na dejstvo, da so vzdolžne molekularne osi izotropno porazdeljene po prostoru, definiramo

$$\bar{S}_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} S_{inc}(Q, \omega) \sin \theta \, d\theta \quad (7)$$

kjer $\bar{S}_{inc}(Q, \omega)$ predstavlja izotropno povprečeno (nekoherentno) molekularno sipalno funkcijo. Polovično širino, ω_{y_2} (v frekvenčnih enotah) na polovični višini sipalne funkcije izračunamo iz zahteve

$$\bar{S}_{inc}(Q, 0) = 2 \cdot \bar{S}_{inc}(Q, \omega_{y_2}) \quad (8)$$

in to za dane vrednosti parametrov D , R , ϕ_0 ter Q .

Konvergenca členov molekularne sipalne funkcije, enačba (5), je sorazmerno hitra, tako da lahko v okviru naše natančnosti člene s $k \geq 6$ zanemarimo.

Ekperimentalne vrednosti polovične širine na polovični višini razširitve kvazielastičnega dela spektra sipanih hladnih nevtronov v holesterični fazi kolesterinskega propionata pri $T = 100^\circ\text{C}$ so prikazane na sliki 1. Premica, ki poteka skozi eksperimentalne točke, je izračunana na podlagi opisanega modela prečnih (glede na vzdolžno molekularno os) naključnih torzijskih nihanj ploskih molekul. Kot je razvidno s slike 1, je ujemanje modela z izmerjenimi vrednostmi presenetljivo dobro. Smatramo, da je s tem veljavnost našega modela potrjena.

Omenimo, da pa se napovedi modela bistveno razlikujejo od rezultatov meritev, izvedenih na holesteričnem miristatu. Propionat in miristat sta dva člana homologne vrste holesterinskih kristalov, ki se razlikujejo po dolžini CH_2 relativno gibljivih končnih verig. Ker je le-ta pri miristatu daljša, pričakujemo, da bo tudi kvazielastična razširitev širša kot pa pri bolj togem propionatu. Meritve to potrjujejo, kar kaže na nujnost modifikacije opisanega modela na način, kjer bo relativno prosto gibanje končnih verig tudi upoštevano.

Poudarimo, da kot je to razvidno iz enačbe (5), tako naključna torzijska nihanja, amplituda teh nihanj ter translacija molekul sočasno vplivajo na razširitev kvazielastičnega dela spektra.

Detajlni študij opisanega modela ter primerjava z drugimi v literaturi objavljenimi modeli je podan v /6/.

4. ZAKLJUČEK

Za primer togih ploskih molekul smo postavili nov model rotacijskega gibanja, molekule okoli njene vzdolžne težiščne osi. Značilno za ta model je naključno torzijsko nihanje amplitude ϕ_0 , kar se bistveno razlikuje od do sedaj uporabljenih modelov, kjer gre vedno za popolne 360° zavrtitve molekule. Na podlagi navede-

nega modela smo izračunali, ob predpostavki, da je podano translacijsko gibanje molekule z modelom enostavne difuzije, neorientirno molekularno sipalno funkcijo ter iz nje polovično širino na polovični višini kvazielastičnega dela spektra. Rezultate izračuna smo primerjali z eksperimentalno dobljenimi vrednostmi razširitve na vzorcu holesterinskega propionata. Ujemanje je presenetljivo dobro, s čemer je pokazana veljavnost našega modela. Nakazana je potreba po nadaljni razširitvi le-toga, na način, ki bi upošteval še dodatna gibanja bolj ali manj prostih dolgih linearnih $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ verig, ki sestavljajo nekatere višje člene homologne grupe holesterinskih tekočin kristalov.

5. LITERATURA

- /1/ J.D. Barnes, J. Chem. Phys., Vol. 58, p. 5193 (1973).
- /2/ A.J. Dianoux, F. Volino, H. Hervet, Mol. Phys., Vol. 30, p. 1181 (1975); L. Bata, I. Vizi, Phys. Letters, Vol. 56A, p. 92 (1976).
- /3/ S. Chandrasekhar v Selected Papers on Noise and Stochastic Processes, Nelson Wax Editor, Dover Publications Inc. N.Y.
- /4/ Tasso Springer v Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusion Motions in Solids and Liquids, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 64.
- /5/ Ker je nematska faza anisotropna, ločimo med $D_{||}$ ter D_{\perp} , kjer se $||$ ter \perp nanaša na vzporedno in pravokotno smer z ozirom na enosno simetrijo.
- /6/ B. Cvikel and V. Dimic, M. Dušić, E. Krištof, E. Srebotnjak, poslano v objavo v Phys. Stat. Sol., (b).

Slika 1: Polovična širina na polovični višini ($\omega_{1/2}$) kvaziela-
 stičnega dela spektra v odvisnosti od Q^2 v holesterin-
 ski fazi pri $T = 100^\circ\text{C}$ vzorca holesterinskega propio-
 nata.

o označuje izmerjene vrednosti,

— označuje analitični izraz, izračunan iz enačbe
 (7) ter (8).

Vrednosti parametrov so: $R = 10^{11} \text{ s}^{-1}$

$\phi_0 = 42^\circ$

$D = 0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

$d = 1.5 \text{ \AA}$

