

Tartu Ülikool
Füüsika-keemia teaduskond
Materjaliteaduste Instituut

Urmo Visk

Dopeeritud ferroelastse paraterfenüüli
kristalli mikrospektroskoopia

Magistritöö tahkisefüüsika erialal

Juhendaja: TÜFI vanemteadur f.-m.k. Artur Suisalu

Tartu 2007

Sisukord

Sissejuhatus.....	1
Polariseeritud valgus.....	2
Polariseeritud valgus maatriksoptikas.....	2
Valguse levik anisotroopses keskkonnas.....	3
Polarisatsioonimikroskoopia.....	5
Ferroelastikud.....	8
Domeeniseinad ferroelastikutes.....	10
Paraterfenüüli omadused.....	13
Probleemi püstitus.....	17
Spektri seostamine kristalli korrastatud ja korrastamata piirkondadega.....	17
Spektri seostamine lisandi nelja erineva asendiga kristallis.....	17
Katse kirjeldus.....	19
Esimene katseskeem.....	19
Teine katseskeem.....	20
Kolmas katseskeem.....	22
Objekti prepareerimine.....	22
Tulemused.....	24
Ferroelastse faasisiirde jälgimine.....	24
Lokaalse pinge mõju pentatseeniga dopeeritud paraterfenüüli spektrile.....	26
Pentatseeni molekulide orientatsiooni määramine paraterfenüüli kristallis.....	27
Andmetöötlus.....	27
Katsetulemused.....	30
Määramatuse hinnang.....	33
Kokkuvõte.....	35
Summary.....	36
Zusammenfassung.....	37

Sissejuhatus

Pentatseeniga dopeeritud paraterfenüüli on väga palju uuritud. Selles süsteemis on teostatud ainumolekuli rõhueksperimente^[1,2], uuritud ainumolekuli Starki efekti^[3,4], ainumolekuli tuumamagnetresonantsi^[5,6] jne. Pentatseeniga dopeeritud paraterfenüül on sisuliselt ainumolekulispektroskoopia mudelaine, mille abil uuritakse ühe molekuli käitumist üldiselt.^[7]

Hoolimata populaarsusest teadlaste seas ja võib-olla just seepärast, ei teata paraterfenüülist siiski kõike. Näiteks pole teada, kas pentatseeni või tetratseeniga dopeeritud paraterfenüüli spektri tekitavad lisandimolekulid, mis asuvad kristalli defektides või kristalli korrapärases osas. Spektrijoontele üritatakse vastavusse seada paraterfenüüli nelja võimalikku asendit kristallis ja samas seostatakse jooni kristalli korrastatud ja korrastamata piirkondade erinevustega. Intuitiivselt on esimesel variandil suured eelised, kuna paraterfenüüli spektris on neli joont ja samas saab lisandimolekul asuda kristallis neljas erinevas orientatsioonis.

Otseste mõõtmistega pole seni kumbagi varianti tõestada suudetud. Senised eksperimendid on tihti olnud kaudsed ega ole pööratud tähelepanu paraterfenüüli ferroelastsetele domeenidele: tihti mõõdetakse mingeid kristalli omadusi, seejärel pakutakse välja millisest domeenist need võisid pärineda ja viimaks tehakse järeldusi lisandimolekulide paiknemise kohta.^[8,9] Ilmselt seepärast on ka palju vastuolulisi arvamusi paraterfenüüli spektri tekke kohta. Käesolevas töös üritame senist segadust vähendada, mõõtes pentatseeniga dopeeritud paraterfenüüli spektri eraldi eri domeenides ja leides lisandimolekulide orientatsioonid domeenides.

Polariseeritud valgus

Polariseeritud valgus maatriksoptikas

Valguse polarisatsioon võib muutuda valguse neeldumisel, peegeldumisel, murdumisel, levikul kaksikmurdvas aines jne. Valguse polarisatsiooni muutuste kirjeldamiseks on mugav kasutada maatriksformalismi. Neist lihtsaim, Jonesi maatriksid, kehtib üksnes täielikult polariseeritud valguse korral. Osaliselt polariseeritud valgust saab kirjeldada Mülleri ja Stokesi maatriksitega, kuid need on mõõtmelt Jonesi maatriksitest suuremad ja tülikamad kasutada. Antud töös kasutati mõõtmisteks üksnes täielikult polariseeritud valgust, mistõttu tarvitati polarisatsiooni kirjeldamiseks Jonesi maatrikseid.

Polariseeritud valguse elektrivälja tugevust kujutab Jonesi maatriksites 2×1 polarisatsioonivektor, mille ülemine element näitab horisontaalselt polariseeritud valguse elektrivälja osakaalu ja alumine vertikaalselt polariseeritud valguse elektrivälja osakaalu. Elektrivälja kogutugevus on normeeritud üheks. Valguse intensiivsus võrdub Jonesi vektori ja selle kaaskompleksi korrutisega. Optilisi elemente kujutavad 2×2 Jonesi maatriksid. Valguse polarisatsiooni ei mõjuta valguse globaalne faas, mistõttu enamasti ei pöörata Jonesi maatriksites globaalsele faasile tähelepanu ja kasutatakse faasiredutseeritud maatrikseid:

$$T = \exp(-\psi_G i) T_0 \quad (1)$$

Siin on T_0 algne Jonesi maatriks, ψ_G on globaalne faas ja T on faasiredutseeritud Jonesi maatriks.

Valguse polarisatsioon optilise elemendi läbimise järel on leitav tehtega:

$$E = T E_0 \quad (2)$$

kus E_0 on algne polarisatsioonivektor, E on optilisest süsteemist väljunud valguse polarisatsioonivektor ja T on optilist elementi kirjeldav Jonesi maatriks. Kui valgus läbib järjest mitut optilist elementi, siis tuleb Jonesi maatriksid korrutada, alustades valguse poolt viimasena läbitud optilisest elemendist:

$$E = T_n T_{n-1} \dots T_2 T_1 E_0 \quad (3)$$

Toon järgnevalt ära olulisemate polariseeritud valgust kirjeldavate optiliste elementide Jonesi maatriksid:

Neutraalne element	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	Ühikmaatriks, mis ei muuda valguse polarisatsiooni.
Horisontaalne polarisaator	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	Kustutab vertikaalselt polariseeritud valguse.
Käiguvahe tekitaja	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\phi) \end{pmatrix}$	Viib vertikaalselt polariseeritud valguse faasi nurga ϕ võrra ette horisontaalselt polariseeritud valguse faasist.
Polarisatsiooni pööraja	$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$	Pöörab polarisatsioonitasandit nurga α võrra. Sama maatriksiga saab leida ka valguse elektri- välja horisontaal- ja vertikaalkomponendid.

Kui mõnda optilist elementi on ümber selle telje pööratud nurga θ võrra, siis esitub optilise elemendi Jonesi maatriks kujul

$$T(\theta) = R(\theta)M R(-\theta), \quad \text{kus } R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Valguse levik anisotroopses keskkonnas

Valguse leviku seisukohalt on keskkond anisotroopne, kui valguse kiirus sõltub valguse levimissuunast ja valguse polarisatsioonitasandi orientatsioonist. Isotroopses aines on valguse kiirus konstantne sõltumata valguse leviku suunast ja polarisatsioonitasandist. Lihtsaimad anisotroopsed keskkonnad on ühe- ja kaheteljelised kaksikmurdvad ained. Kuna

$$n = \sqrt{\epsilon \mu} \quad (5)$$

siis taandub optiline anisotroopsus dielektrilise konstandi anisotroopsusele (n on murdumisnäitaja, ϵ on dielektriline läbitavus ja μ on magnetiline vastuvõtlikkus; μ võib üldjuhul lugeda konstantseks).

Kaksikmurdvates ainetes jagatakse valguskiir tavaliseks ja ebatavaliseks. Nimetused tulevad sellest, et tavaline kiir käitub tavaliselt: valguskiire kiirus ei sõltu levikusuunast. Ebatavalise kiire kiirus sõltub aga valguse levikusuunast. Ka võib ebatavaline kiir eirata valguse murdumiseadust. Valguskiir on ebatavaline, kui kiire polarisatsioonitasand ühtib pealõiketasandiga (pealõiketasand on määratud aine optilise telje ja valguse leviku suunaga). Valguskiir on tavaline, kui kiire polarisatsioonitasand ristub pealõiketasandiga.

Üheteljelises aines on üks suund, milles tavaline ja ebatavaline kiir liiguvad võrdse kiirusega. Kaheteljelises aines on selliseid suundi kaks. Valguse kiiruse sõltuvust levikusuunast kirjeldatakse ruumiliste murdumisnäitaja ellipsoididega, mille pooltelgede pikkused võrduvad murdumisnäitaja väärtustega. Murdumisnäitaja ellipsoidi saab kujutada nii reaalses kui ka lainevektori ruumis, kuid enamasti kujutatakse murdumisnäitaja ellipsoide siiski lainevektori ruumis.

Kui murdumisnäitaja ellipsoid asub reaalses ruumis, siis tehakse esmalt ellipsoidist lõige risti valguse liikumissuunaga ja murdumisnäitajatena kasutatakse vahemaad lõike keskpunktist servani valguse võnketasandite sihis. Ühelt lõikelt leitakse nii ebatavalise kui ka tavalise kiire murdumisnäitaja.

Kui murdumisnäitajate ellipsoidi kujutatakse lainevektori ruumis, siis võrdub murdumisnäitaja vahemaaga ellipsoidi keskmest selle servani valguse leviku suunas. Ebatavalise ja tavalise kiire jaoks on eraldi murdumisnäitajate ellipsoidid.

Isotroopses aines on murdumisnäitaja kõigi koordinaattelgede sihis ühesugune, mistõttu taandub murdumisnäitaja ellipsoid sfääriks. Kaksikmurdvates ainetes on tavalise ja ebatavalise kiire murdumisnäitajate jaoks eraldi ellipsoidid. Üheteljelises aines on tavalise kiire murdumisnäitaja ellipsoidiks sfäär ja ebatavalise kiire ellipsoidiks pöördellips. Kaheteljelises aines on nii tavalise kui ka ebatavalise kiire murdumisnäitaja ellipsoidiks tõe poolest ellipsoid.

Leidmaks valguskiire käiguvahet üheteljelises kaksikmurdvas aines, tuleb kiir jaotada tavaliseks ja ebatavaliseks kiireks. Tavalise kiire murdumisnäitaja võrdub tavalise kiire murdumisnäitajate sfääri raadiusega n_o . Ebatavalise kiire murdumisnäitaja võrdub vahemaaga ebatavalise kiire murdumisnäitajate pöördellipsi keskmest ellipsoidi servani kiire liikumissuunas:

$$\frac{1}{n(\vartheta)^2} = \frac{\cos^2 \phi \cos^2 \vartheta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \phi \cos^2 \vartheta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \vartheta}{n_e^2} \quad (6)$$

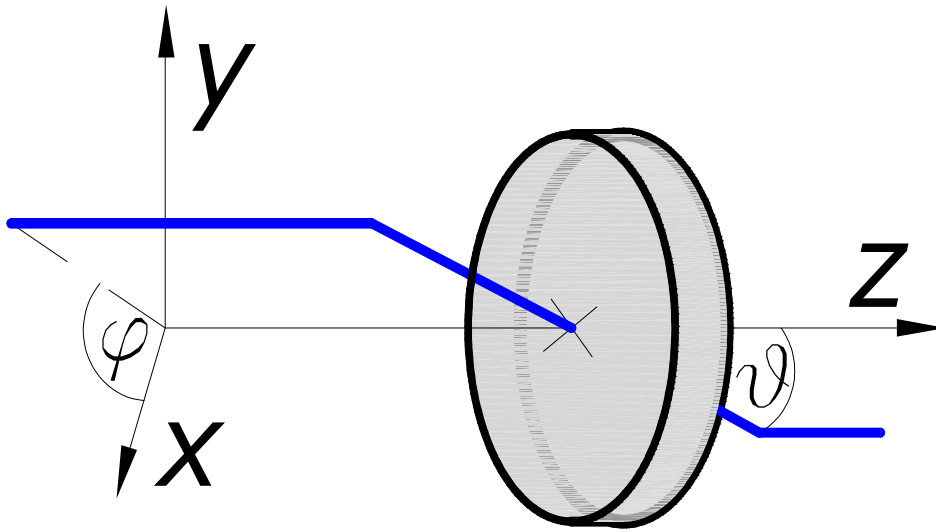
kus ϕ on kristalli pöördenurk, ϑ on valguse langemisnurk (nurgad on näidatud joonisel (1)) ja n_e on optilise teljega ristuv ebatavalise kiire murdumisnäitaja. Kui tavalise ja ebatavalise kiire intensiivsused võrduvad, siis tekib kristalli läbimise järel käiguvahe:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d |n_o - n(\vartheta)| \quad (7)$$

(d on aine paksus ja λ valguse lainepikkus).

Kaheteljelises aines pole tavalist ja ebatavalist murdumisnäitajat, vaid on x -, y - ja z -telje sihis eraldi murdumisnäitajad n_x , n_y ja n_z . Kaheteljelises aines tuleb ka tavalise kiire murdumis-

näitaja leida valemist (6), kus n_o ja n_e on asendatud teljesihiliste murdumisnäitajatega, nii et valemis esimeses teguris on murdumisnäitajaks n_x , teises n_y ja kolmandas n_z .



Joonis 1: Valgus langeb kaksikmurdvale ainele nurga ϑ all ja kiire polarisatsioonitasand on $x -$ telje suhtes nurga φ all.

Polarisatsioonimikroskoopia

Polarisatsioonmikroskoop erineb tavalisest mikroskoobist selle poolest, et uuritavat objekti valgustatakse lineaarselt polariseeritud valgusega. Selleks on valgusallika ja objekti vahele pandud polarisaator. Kui valguskiired on objekti läbinud, siis läbib valgus ka analüsaatori, mille läbilaske-siht ristub polarisaatori läbilaske-sihiga. Kui objekt ei tekita valguskiires käiguvahet, siis ei läbi valgus polarisaatorit sõltumata objekti pöördenurgast α polarisaatori suhtes. Samale järeldusele saab tulla ka Jonesi maatriksite abil:

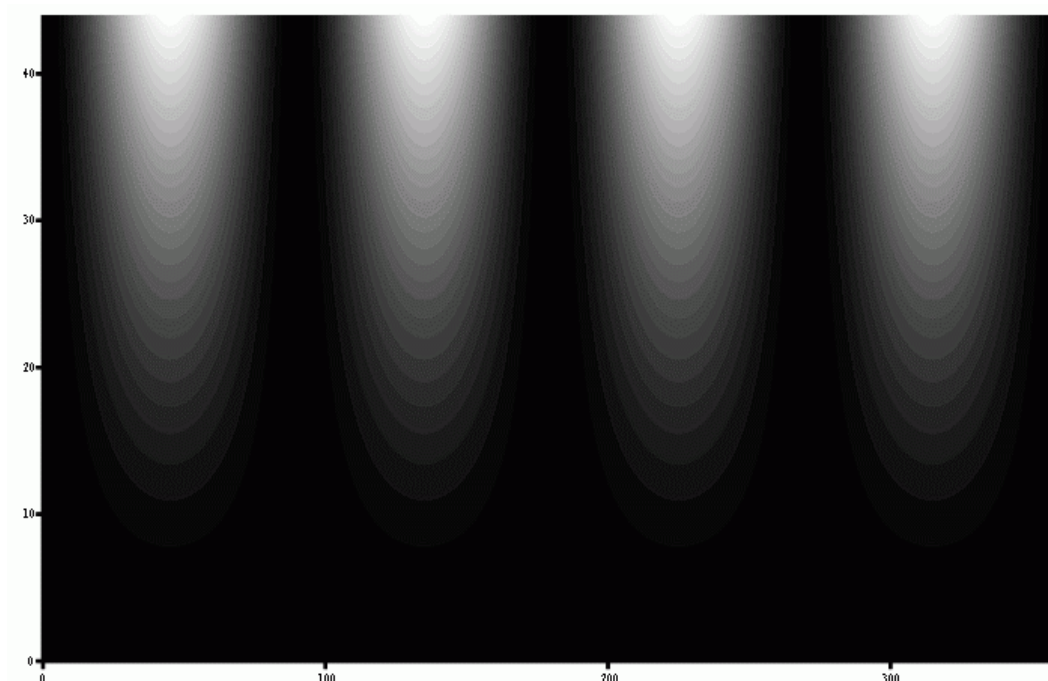
$$E_{\text{väljuv}} = T_{\text{analüsaator}} \cdot R(\alpha) T_{\text{objekt}} \cdot R(-\alpha) J_0 =$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\phi) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \alpha \cos \alpha \dots \\ \dots \cdot (1 - \exp(i\phi)) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Kui objekt ei tekita käiguvahet, siis on $\phi=0$ ja $E_{\text{väljuv}} = (0 \ 0)^T$ ning valgus analüsaatorit ei läbi.

Kui uuritav objekt muudab polarisaatorit läbinud valguse käiguvahet, siis sõltub objekti heledus objekti pöördenurgast. Kui objekti optiline telg ühtib või on risti polarisaatori teljega, siis liigub objektis üksnes tavaline või ebatavaline kiir. Sel juhul käiguvahet ei teki (pole teist kiirt,

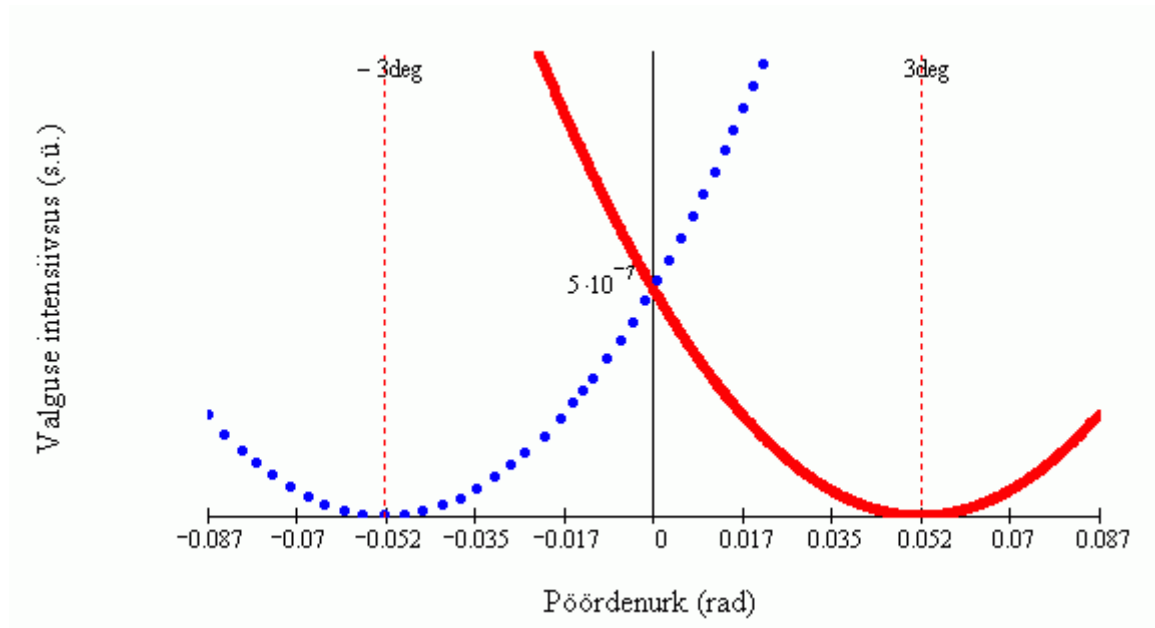
mille suhtes käiguvahet võiks muutuda) ja objekt on mikroskoobis must ehk ekstinktsioonis. Kui objekti optiline telg ei ühti ega ole risti polarisaatori teljega, siis jaotub valgus tavaliseks ja ebatavaliseks kiireks. Nende vahel tekib käiguvahet ja valemi (8) järgi muutub objekt mikroskoobis heledaks. Objekt on heledaim, kui tavalise ja ebatavalise kiire intensiivsused võrduvad ehk objekti optiline telg on polarisaatori telje suhtes 45° all. Joonisel 2 on näidatud valguse intensiivsuse sõltuvus objekti tekitatud käiguvahet (ordinaat) ja objekti ning polarisaatori telgede vahelisest nurgast (abstsiss). Valguse intensiivsus on null nurkade $90^\circ \cdot n$ ($n \in \mathbb{Z}$) juures, kuna siis ühtib objekti telg polarisaatori või analüsaatori läbilaskesihiga ja käiguvahet ei teki. Kui uuritavat objekti valgustatakse valge valgusega, siis iseloomustab objekti värvus käiguvahet suurust.



Joonis 2: Objekti heledus polarisatsioonmikroskoobis sõltuvalt objekti tekitatud käiguvahet (ordinaat) ja objekti optilise telje asendist polarisaatori telje suhtes (abstsiss). Iga 90° järel on objekt ekstinktsioonis sõltumata faasivahe suurusest.

Domeenide vaatlemiseks polarisatsioonmikroskoobis tuleb esmalt viia domeenideta kristall ekstinktsiooni. Siis ühtib objekti optiline telg polarisaatori või analüsaatori läbilaskesihiga. Kui välisingimuste muutmisel tekivad uuritavas objektis domeenid, siis on ühe domeeni optiline telg pöördunud mingi nurga võrra päripäeva ja naaberdomeenil vastupäeva. Kui objekti pole pärast es-

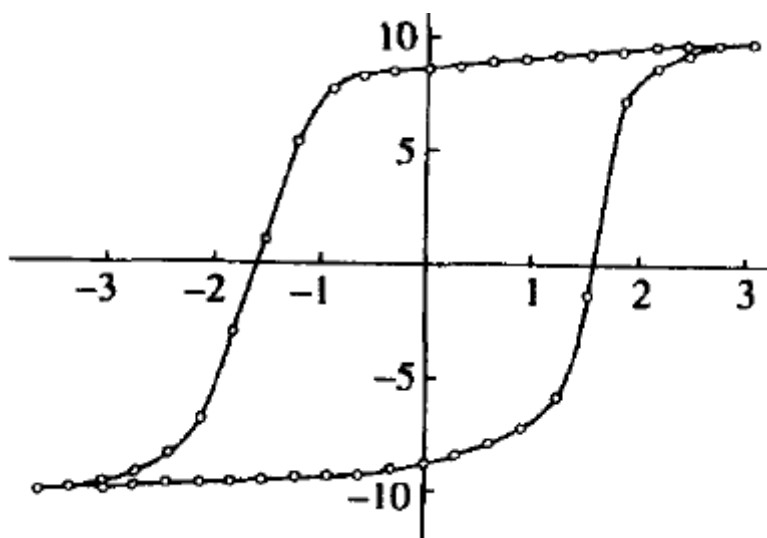
mast ekstinktsiooni viimist pööratud, siis pole domeene näha, kuna naaberdomeenide heledused on ühesugused. Domeenide vaatlemiseks tuleb objekti keerata kuni domeeni optiline telg ühtib polarisaatori või analüsaatori läbilaskesihiga. Siis on üks domeen ekstinktsioonis ja naaberdomeen suhteliselt hele. Domeenide heleduse inverteerimiseks tuleb objekti pöörata vastassuunas kuni naaberdomeeni optiline telg ühtib polarisaatori või analüsaatori läbilaskesihiga.



Joonis 3: Mikroskoobis vaadeldav domeenide heledus sõltuvalt objekti pöördenurgast domeeniseina suhtes. Ühe domeeni optiline telg on domeeniseina suhtes pöördunud 3° (punktir) ja teisel -3° (pidevjoon).

Ferroelastikud^[10]

Ferroelastikud on ained, milles deformatsioon sõltub mehaanilisest pingest samamoodi nagu ferromagneetikutes sõltub magnetinduktsioon voolutugevusest. Ferroelastiku deformatsiooni ja mehaanilise pinge seost nimetatakse elastseks hüstereesiks. Kui ferromagneetikutes on naaberdoomeenides magnetmoment vastupidise suunaga, siis ferroelastikutes on naaberdoomeenides deformatsiooni suund vastupidine.



Joonis 4: Ferroelastne hüsterees. Horisontaalteljel on mehaaniline pinge ja vertikaalteljel spontaanne deformatsioon. Ühikud on meelevaldsed.

Kristallvõre deformeeritus on ferroelastsete kristallide olulisemaid iseärasusi. Faasisiirdel, milles paraelastne aine muutub ferroelastseks, alaneb kristallvõre sümmeetria ja kristall deformeerub. Selle ulatust kirjeldab spontaanne deformatsioon. Spontaanne deformatsioon on kristallvõre deformatsioon siis, kui kristallile ei mõju välist pinget. Faasisiirdel tekib spontaanne deformatsioon ainult neis sihtides, kus kristallvõre pikkus või kuju muutus. Seega pole spontaanse deformatsiooni kirjeldamiseks vaja kasutada kristalli elastsustensori kõiki liikmeid. Spontaanset deformatsiooni ühes sihis defineeritakse kui

$$e = \frac{b_{ferro} - b}{b} \quad (9)$$

(b_{ferro} on ferroelastse ühikraku pikkus ja b on sama aine ühikraku pikkus, kui aine pole ferroelastses faasis). Ühikraku pikkus b on ekstrapoleeritud ferroelastikuga samale temperatuurile

(enamasti mõjutab ühikraku mõõtmeid enim temperatuur). Spontaanset deformatsiooni saab defineerida ka osatuletistega. Spontaanse deformatsiooni võrdlemiseks eri ainetes kasutatakse skalaarset spontaanset deformatsiooni $e_{skalaar}$, mida defineeritakse kui:

$$e_{skalaar} = \sqrt{\sum e_i^2}, \quad (10)$$

kus e_i on pingetensori komponent Voigti kirjaviisis.

Ferroelastikute Gibbsi energia kirjeldamiseks termodünaamilise tasakaalu tingimustes kasutatakse lisaks tavapärasele temperatuurile, rõhule ja keemilisele koostisele veel korrastusparameetrit Q . Korrastusparameeter on normeeritud, nii et täielikult ferroelastses faasis on $Q = \pm 1$ (naaberdoomeenides on korrastusparameeter vastupidise märgiga).

Ferroelastikute Gibbsi energiat leitakse sama aine paraelastse faasi suhtes, nii et Gibbsi energia iseloomustab mitte aine, vaid üksnes ferroelastse faasi stabiilsust. Esimeses lähenduses on ferroelastiku Gibbsi energia kirjeldatav Landau-laadse potentsiaaliga:^[11]

$$G_1 = \frac{1}{2} A (T - T_c) Q^2 + \frac{1}{4} B Q^4 + \frac{1}{6} C Q^6, \quad (11)$$

kus A, B, C on temperatuurist sõltumatud parameetrid ja T_c on ferroelastse faasisiirde temperatuur (rõhu ja ruumala efekte siin ei arvestata). Faasisiire on esimest järku, kui $B < 0$, ja teist järku, kui $B > 0$. Kui $B = 0$, siis on tegu trikriitilise faasisiirdega, mis on pideva ja diskreetse faasi ülemineku vahepealne. Valemi (11) kuju võib ka erineda eeltoodust, kuna Gibbsi energiat kirjeldava polünoomi kuju sõltub sümmeetria muutusest ferroelastisel faasisiirdel.

Gibbsi energia sisaldab Landau-laadsele potentsiaalile lisaks kristalli deformatsioonist tingitud potentsiaalset energiat:

$$G_2 = \frac{1}{2} \sum_{ik} C_{ik} e_i e_k \quad (12)$$

kus C_{ik} on paraelastse faasi jäikuskordajad Voigti kirjaviisis ja e_i on kristalli spontaanne deformatsioon sihis i . Viimaseks täienduseks Gibbsi energiale on korrastusparameetri ja deformatsiooni seostust kirjeldav liige

$$G_3 = \sum_{mn} \zeta_{imn} e_i^m Q^n \quad (13)$$

(ζ_{imn} on seostuskonstandid). Seostus on määratud kristalli sümmeetriaga, mistõttu ei saa m ja n valemis (13) olla meelevaldsed. Reeglina $m + n = p$, kus p on korrastusparameetri suurim astendaja Landau-laadses potentsiaalis (11).

Lihtsaim seostus on bilineaarne, kus $G_3 = \sum \zeta_i e_i Q$. Bilineaarse seostuse korral on deformatsioon ja korrastusparameeter ühesuguse sümmeetriaga. Ühtlasi sõltub siis korrastusparameeter deformatsioonist lineaarselt:

$$Q = - \frac{\sum \zeta_i e_i}{\frac{\partial^2 G_1}{\partial Q^2}} \quad (14)$$

Aineid, millel korrastusparameeter on võrdeline deformatsiooniga, nimetatakse viisakateks ferroelastikuteks (i.k. *proper ferroelastic*). Ferroelastse deformatsiooniga seotud elastsuskordajad sõltuvad bilineaarse seostuse korral temperatuurist ja alanevad ferroelastisel faasisiirdel nullini.

Domeeniseinad ferroelastikutes

Domeeniseinte orientatsioonid on määratud sellega, et naaberdomeenide spontaansete deformatsioonide projektsioonid domeeniseinale peavad võrduma. Domeenisein on määratud valemiga

$$(e_{ik}(S_1) - e_{ik}(S_2)) x_i x_k = 0 \quad (15)$$

(S_1 ja S_2 on naaberdomeenid, e_{ik} on deformatsioon domeenis, x_i ja x_k on domeeniseinas oleva punkti koordinaadid). Kui faasisiirdel muutub monokliinne kristall trikliinseks, siis on võrrandi (15) lahenditeks:

$$y=0 \quad \text{ja} \quad z = -(e_6/e_4)x \quad (16)$$

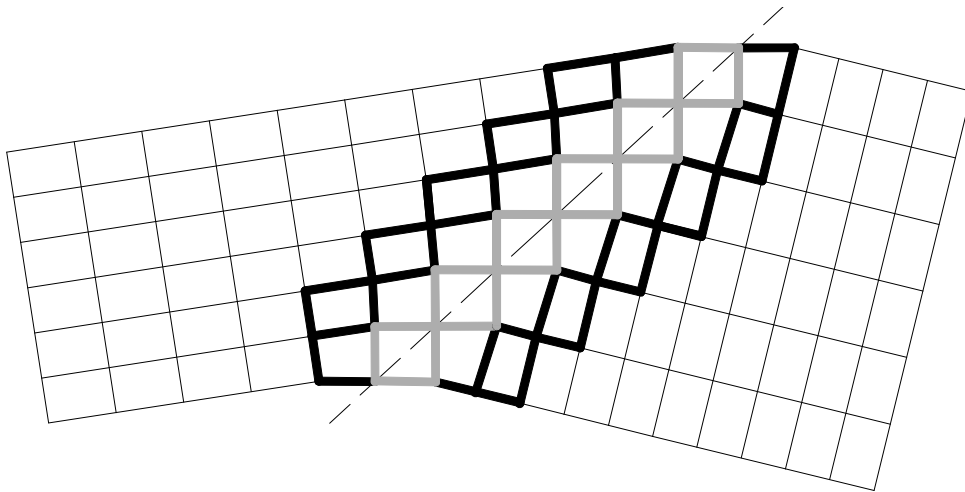
(pinged on Voigti kirjaviisis). Esimene tingimus kirjeldab albiitseina (ka W – sein) ja teine perikliinseina (W' – sein). Pinged e_4 ja e_6 on nihkepinged, mis alandavad paraelastse kristalli sümmeetriat, tekitades spontaanse deformatsiooni ja ferroelastse faasisiirde.

Valemid (16) kirjeldavad domeeniseina orientatsiooni paraelastse faasi suhtes. Kristalli ferroelastsete domeenide koordinaadistikud on aga paraelastse kristalli koordinaatsüsteemi suhtes väikese nurga võrra pöördunud. Sealjuures pöörduvad naaberdomeenid erinevates suundades. Domeenide pöördumise põhjuseks on see, et ferroelastsetes domeenides olev spontaanne deformatsioon on nihkedeformatsioon. Albiitseinas on domeenid paraelastse faasi suhtes pöördunud nurga ω võrra, kus

$$\omega = \sqrt{e_4^2 + e_6^2}. \quad (17)$$

Perikliinseinas on seos keerulisem, kuid väikese spontaanse deformatsiooni korral kehtib valem (17) ka seal.

Domeeniseina saab vaadelda kui kahe kristalli piirpinda. Kuna domeenide võresõlmed ei ühti (domeenid on teineteise suhtes veidi pöördunud; vaata joonist 5), siis tekib domeeniseinas perioodiliselt dislokatsioone. Need tekitavad domeeniseinas suure pinge võrreldes domeeni sise-musega. Albiitseinas on vaid servdislokatsioonid, kuid perikliinseinast lisanduvad ka kruvidis-lokatsioonid.



Joonis 5: Kahemõõtmelise aine domeenisein. Ferroelastses faasis on aine ühikrakud ristkülikud ja paraelastses faasis ruudud. Domeenisein on näidatud kriips-joonega. Selle ümber on halliga näidatud ruudud, kus kristall on paraelastses faasis. Ruutude ümber on paksu musta joonega toodud defektsed ühikrakud, mis on ruutude ja risttahukate vahepealsed. Domeeniseinast eemal on kristalli ühikrakud ristkülikukujulised ja kristall on ferroelastne.

Naaberdomeenides olevad ühikrakud peaksid teineteisega ristuma, kuid spontaanse pinge tõttu on ühikrakud pöördunud. Kui doomenid poleks pöördunud, siis oleks domeeniseinas veel suurem dislokatsioonitihedus ja pinge.

Domeeni sees on korrastusparameetri väärtus ± 1 . Märkide erinevus tuleb sellest, et korrastusparameeter on lihtsaimal juhul võrdeline spontaanse deformatsiooniga, mis on naaberdomeenides vastupidise suunaga. Korrastusparameeter sõltub kaugusest domeeni seinast järgmiselt:

$$Q = \tanh(r/w) \quad (18)$$

(siin on r kaugus domeeniseina keskmest ja w on domeeniseina paksus). Valemist (18) järeldub, et domeeniseina keskel on korrastusparameeter ja seega ka spontaanne deformatsioon null. Spontaanne deformatsioon on null, kui aine on paraelastses faasis. Seega on ferroelastiku domeenisein paraelastne. Kuna korrastusparameeter on pidev, siis on domeeniseina lähedal kristall ferro- ja paraelastse faasi vahepealses olekus, kus on rohkelt defekte. Eemaldudes domeeniseinast, muutub domeeni struktuur üha enam ferroelastse faasi struktuuriks. Faasisiirdetemperatuuri lähedal, kus paraelastne faas on ka lausaines stabiilne, eksisteerivad domeeniseinad mitte üksnes kahe ferroelastse faasi, vaid ka ferro- ja paraelastse faasi vahel.

Lisaks spontaanselt pingest tingitud domeenidele on kristallis ka antifaasidomeenid. Nendes on ühesugune spontaanne pinge ja ferroelastsete domeenide orientatsioon, mistõttu pole antifaasidomeene võimalik polarisatsioonmikroskoobiga vaadelda. Antifaasidomeenides on erinev kristallvõre alguspunkt: kui ühes antifaasidomeenis algab kristallvõre ühikraku algusest, siis naaber-domeen algab kristallvõre poole ühikraku juurest. Kui kristallvõres on aatomite järjestuseks AABB, siis üks antifaasi domeen algab aatomite järjestusega AABB ja teine järjestusega BBAA. Antifaasidomeenide seinad ei pea olema samas sihis ferroelastsete domeeniseintega.

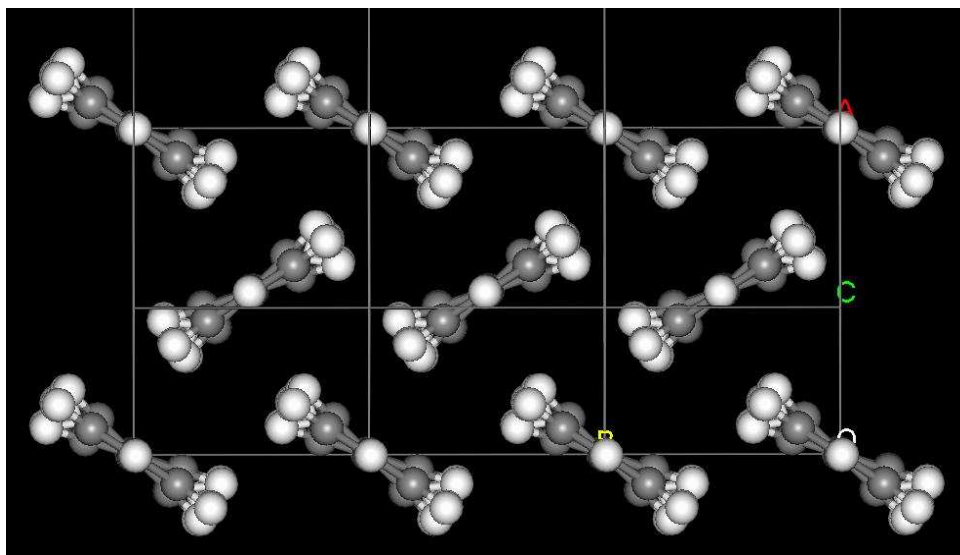
Paraterfenüüli omadused

Toatemperatuuril on paraterfenüül valget värvi lõhnatu aine. Paraterfenüüli sulamistemperatuur on 220°C ^[12] ja leektäpp on 207°C ^[13]. Toatemperatuuril on paraterfenüül üheteljeline optiliselt kaksikmurdev aine. Paraterfenüül põhjustab inimestel nahaärritust ja peavalu. Pikaajalisel kokkupuutel paraterfenüüliga tekivad neeru-, maksa- ja kopsukahjustused.^[14]



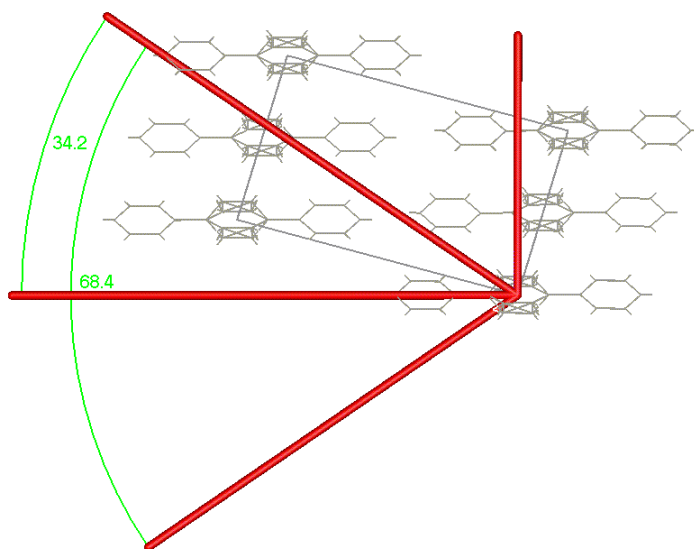
Joonis 6: Paraterfenüüli struktuurvalem

Paraterfenüül on monokliinse kristallstruktuuriga. Kristallis moodustavad paraterfenüüli molekulid kalasabamustri, mille tasand ühtib kristalli (a,b) tasandiga (vt joonist 7). Molekulid asuvad paralleelsetena ridades ja nurk naaberridades olevate molekulide vahel (kalasabanurk) on $\sim 60^{\circ}$. Molekuli äärmised fenüülringid asuvad kristallvõres samas tasandis. Keskmise fenüülring on äärmiste suhtes pööratud kas vastu- või päripäeva, kusjuures mõlemad asendid on omavahel dünaamilises tasakaalus.^[15] Seepärast on paraterfenüüli kristall konformatsiooniliselt kaootiline.



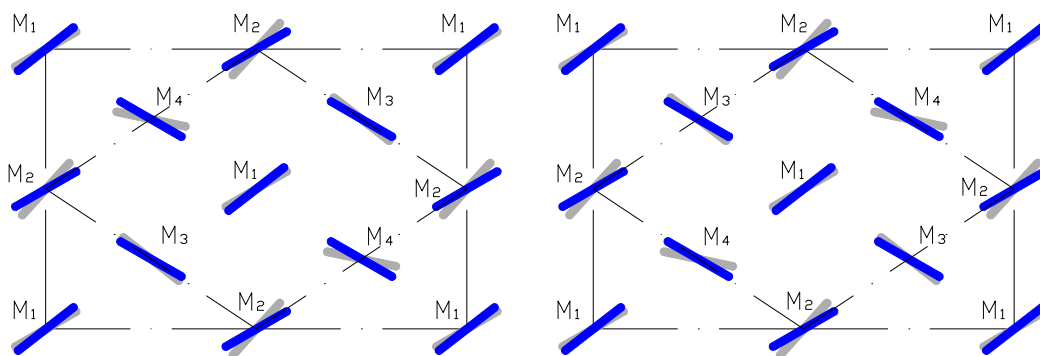
Joonis 7: Toatemperatuurse paraterfenüüli molekulide asetus kalasabas vaadelduna kristalli (a,b) tasandis. Murdumisnäitaja ellipsoidi üks telg ühtib molekulide pikema teljega, mis suundub joonise sisse.

Monokliinse paraterfenüüli murdumisnäitaja ellipsoidi teljed ei ühti kristalli telgedega. Joonisel 8 on ristkülikuga kujutatud kristalli telgi kristalli (b,c) tasandis; ristküliku lühema teljega ristub (a,b) tasand. Murdumisnäitaja ellipsoidi x – telg on vertikaalne jäme joon ja z – telg on horisontaalne jäme joon; y – telg läheb paberi sisse ja ühtib ainsa murdumisnäitaja ellipsoidi teljena kristalli teljega. Molekuli pikem telg ühtib murdumisnäitaja ellipsoidi z – teljega. Kristalli optilised teljed (viltused paksud jooned) on murdumisnäitaja ellipsoidi z – telje suhtes $\pm 34,2^\circ$ kallutatud. Joonisel on korruga kujutatud keskmise fenüülringi positiivne ja negatiivne pöördenuk.



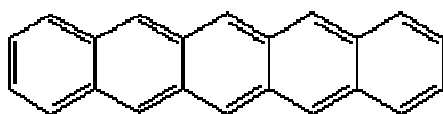
Joonis 8: Monokliinse paraterfenüüli optiliste telgede ja murdumisnäitaja ellipsoidi telgede asend kristalli telgede suhtes. Selgitused on toodud tekstis.

Temperatuuril 194 K toimub faasisiire, kus paraterfenüüli kristallstruktuur muutub monokliinsest trikliinseks.^[16] Kristalli translatoorne sümmeetria muutub, kuna keskmine fenüülring ei saa enam äärmiste fenüülringide suhtes liikuda. Keskmine fenüülring on äärmiste fenüülringide suhtes pöördunud kas $\pm 13^\circ$ või $\pm 5^\circ$ ^[12], kusjuures kristalli sees samas reas olevatel järjestikustel molekulidel on pöördenukad vastupidiste märkidega. Faasisiirdel muutub paraterfenüül ferroelastseks ja kristallis tekivad sarnaselt korrastunud piirkondades elastsusdomeenid. Joonisel 9 on toodud domeenide ühikrakkude struktuurid. Faasisiirdel tekivad lisaks ferroelastsetele domeenidele ka anti-faasidomeenid.



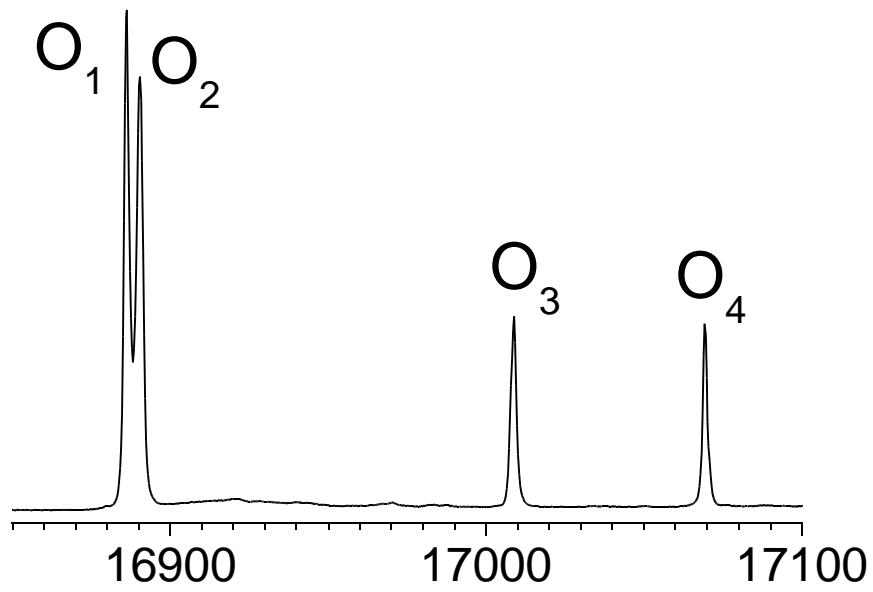
Joonis 9: Trikliinse paraterfenüüli domeenid vaadelduna kristalli (a,b) tasandist. Vasakul on α -domeen ja paremal β -domeen. Halli joonega on näidatud sisemise fenüülringi asend ja tumeda joonega äärmiste fenüülringide asendid. Ühesuguse konformatsiooniga molekulid kannavad samu tähiseid M_1 kuni M_4 . Pika kriipsjoonega on näidatud pseudomonokliinse faasi ühikrakk (neli monokliinse faasi ühikrakku) ja lühikese kriipsjoonega on tähistatud trikliinse faasi ühikrakk (näitab translatoorset sümmeetriat).

Antud töös on paraterfenüüli dopeeritud pentatseeniga. Pentatseeni struktuurvalem on toodud joonisel 10. Pentatseeniga dopeeritud paraterfenüüli spekter on esitatud joonisel 11. Pentatseeni molekul on mõõtmetelt veidi suurem kui paraterfenüül ja asendab paraterfenüüli kristallis ühte molekuli. Paraterfenüüli kristallis oleva pentatseeni lühem telg on umbes 10° võrra pöördunud paraterfenüüli lühema telje suhtes, kuna pentatseen on veidi suurem kui paraterfenüül. Pentatseeni läheduses on paraterfenüüli kristall tugevalt deformeerunud.^[17]



Joonis 10: Pentatseeni struktuurvalem

Paraterfenüüli dopeerimiseks kasutatakse tihti ka tetratseeni. Selle struktuur on analoogiline pentatseeni struktuuriga, kuid viie fenüülringi asemel on neli. Tetratseeniga dopeeritud paraterfenüüli spekter on kvalitatiivselt samasugune kui pentatseeniga dopeeritud paraterfenüüli spekter, kuid spektrijoonte $O_1 \div O_4$ absoluutsagedused on teistsugused.



*Joonis 11: Ferroelastse paraterfenüüli spekter, kui dopeerimiseks on kasutatud penta-
tseeni. Spektri abstsiss on pöördsentimeetrites. Tähisted $O_1 \div O_4$ on tavalised ferro-
elastse paraterfenüüli spektrijoonte tähisted.*

Probleemi püstitus

Spektri seostamine kristalli korrastatud ja korrastamata piirkondadega

1994. aastal uurisid de La Riva jt, kuidas sõltub tetratseeniga dopeeritud paraterfenüüli kristalli spekter aine jahutamise kiirusest. Aeglasemalt jahutades peaksid tekkima suuremad domeenid, mistõttu on domeeniseinte osakaal spektris väiksem. Katsetest järeldus, et joonte O_1 ja O_2 suhteline intensiivsus on seda suurem, mida aeglasemalt paraterfenüüli jahutati. Seega peaksid jooned O_1 ja O_2 pärinema domeenide seest ja jooned O_3 ja O_4 tekkima domeeniseintes või korrastamata piirkondades. Autorite järeldust toetas ka see, et joonte O_3 ja O_4 intensiivsus oli eriti suur pulbrilise paraterfenüüli korral.^[9]

Kryschi kaastöolistega uuris paraterfenüüli deutereerimise mõju spektrile. Vesiniku asendamisel deuteeriumiga vähenes joonte O_1 ja O_2 spektraalne kaugus. Siit saadi idee, et jooned O_1 kuni O_4 koosnevad tegelikult kahest spektraalselt lahutamata joonest. Idee kinnituseks lähendati jooni kahe võrdse Lorentzi joonega ja saadi head tulemused.^[18]

Spektri seostamine lisandi nelja erineva asendiga kristallis

Eesmärgiks on seada spektrijoonte komplektile $O_1 - O_2 - O_3 - O_4$ vastavusse lisandi asukohtade komplekt (näiteks $M_1 - M_2 - M_3 - M_4$ või $M_1 - M_2 - M_4 - M_3$). Lisandi asukohtade erinev järjestamine on asukohtade permuteerimine. Seega on kokku $4! = 24$ võimalust spektrijoonte seostamiseks lisandi asukohtadega kristallis.

Seisundite O_3 ja O_4 süsteemisene konversioon madalaimast ergastatud singletist tripletti on 100 korda suurem kui joontel O_2 ja O_1 .^[19] Nähtusel on kaks erinevat põhjendust. Konversiooni kiirus võib olla erinev juhuslikult. Näiteks võib kristalli maatriks indutseerida singleti resonantsi tripletiga.^[20] Samas leidis Kryschi, et tasandilistel aromaatasetel molekulidel on spinnorbitaalne seostus võrdeline molekuli väändenurgaga.^[21] Seega peaksid joontele O_3 ja O_4 vastama rohkem väändunud lisandimolekulid.

1993. ja 1996. aastal uuris Güttler kaastöolistega paraterfenüüli kristallis oleva üksiku pentatseeni molekuli fluorestsents-spektri polarisatsiooni.^[22,23] Nii määrati molekuli elektroonse üleminekumomendi kalle kristalli \vec{b} -telje suhtes spektrijoonte O_1 ja O_2 jaoks. Üleminekumomendid olid kallutatud \vec{b} -telje suhtes vastassuundades. Lausaines tehtud mõõtmised näitasid, et joonte O_3 ja O_4 üleminekumomentide kalle \vec{b} -telje suhtes on lähedane vastavalt O_2 ja O_1 üleminekumomenti-

de kaldenurgale. Tulemusena seati lisandi asukohtadele vastavusse kaheksa spektrijoonte kombinatsiooni. Nendeks on kõik tabelis 1 toodud kombinatsioonid. Spektrijoonte kombinatsioonide hulk väheneb kaheni, kui eeldada, et pentatseen paikneb kristallis täpselt samamoodi kui paraterfenüülise ja et lisandi kaldenurkade väikesed erinevused on olulised. Güttler ise valis tabelist 1 viienda kombinatsiooni, kuna eeldas, et joonte O₃ ja O₄ suurem molekulisene konversioon tuleneb molekuli suuremast väändumisest enda pikema telje ümber. Suurim vääne on asukohtadel M₂ ja M₄.

	M1	M2	M3	M4	Süsteemisene konversioon ^[19,21]	Polarisatsioon ^[22,23]	EPR ^[24]
1	O ₁	O ₄	O ₂	O ₃	vastuolus	vastuolus	+
2	O ₄	O ₁	O ₂	O ₃	vastuolus	vastuolus	+
3	O ₁	O ₄	O ₃	O ₂	vastuolus	vastuolus	+
4	O ₄	O ₁	O ₃	O ₂	+	+	+
5	O ₂	O ₃	O ₁	O ₄	vastuolus	+	vastuolus
6	O ₃	O ₂	O ₁	O ₄	vastuolus	vastuolus	vastuolus
7	O ₂	O ₃	O ₄	O ₁	vastuolus	vastuolus	vastuolus
8	O ₃	O ₂	O ₄	O ₁	+	vastuolus	vastuolus

Tabel 1: Pentatseeni eri orientatsioonidele vastavad erinevad spektrijoonte kombinatsioonid. Kui kombinatsioon pole vastuolus katsetega, siis on tabeli lahtris plussmärk.

Üksikuid pentatseeni molekule uuris Köhler elektronparamagnetresonantsiga. Ta määras spektrijoonte O₁ ÷ O₄ vastavate pentatseeni molekulide omavahelised nurgad.^[24] Tulemuseks oli kaheksa võimalikku lisandi asukohtade kombinatsiooni, millest neli on toodud ka tabeli 1 viimases tulbas.

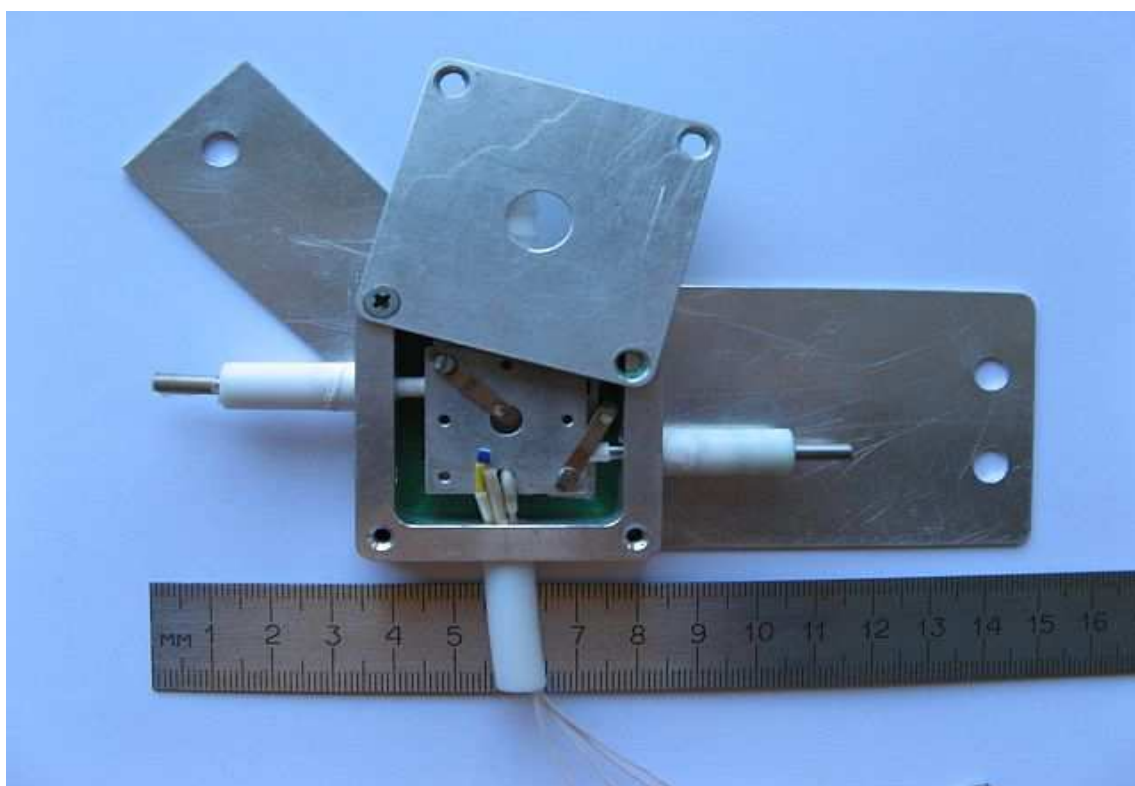
Eeltoodud tulemustega ei kattu Fleischhaueri poolt välja pakutud spektrijoontele vastavad lisandite asukohad. Tema üritas molekulide asendeid selgitada fluorestsents- ja ergastusspektroskoopia abil.^[25]

Katse kirjeldus

Katsetes kasutati kolme erinevat katseskeemi, kuna katsete eesmärgid olid erinevad. Esimese katse eesmärgiks on paraterfenüüli ferroelastse faasisiirde jälgimine, kristallide kvaliteedi hindamine ja kristallis olevate domeenide suuruse leidmine. Teise katse eesmärgiks oli spektrite mõõtmine domeenides, domeeniseintes ja kristallis olevate defektide läheduses, leidmaks lokaalsetest pingetest tingitud muutusi spektrites. Kolmanda katse eesmärgiks oli pentatseeni molekulide orientatsiooni määramine paraterfenüüli kristallis.

Esimene katseskeem

Mõõtmisteks konstrueeriti tabletkrüostaat, mida jahutati vedela lämmastikuga. Minimaalne krüostaadis saavutatud temperatuur oli umbes 100 K. Paraterfenüüli faasisiirdetemperatuuri 194 K saavutamine oli tabletkrüostaadiga rutiinne tegevus. Paraterfenüüli kristalli vaadeldi firma Nikon mikroskoobiga Eclipse 50i POL. Samalt firmalt pärinesid katses tarvitatud objektivid: LU Plan Fluor 5x/0,15 $\infty/0$, LU Plan Fluor 20x/0,45 $\infty/0$.



Joonis 12: Tabletkrüostaat. Objekt asus krüostaadis plaadil, mille sees voolas vedel lämmastik. Temperatuuri mõõdeti takistiga Pt100, mis katses asus objekti peal.



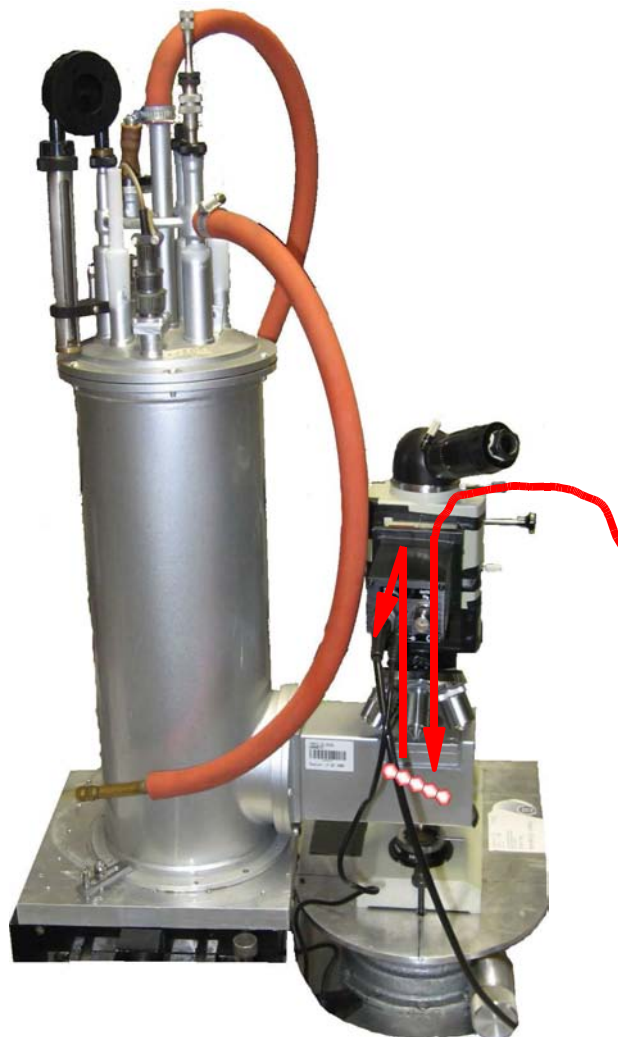
Joonis 13: Esimeses katseskeemis kasutatud mikroskoop Nikon 50i POL.

Teine katseskeem

Laserikiirus viidi valgusfiibriga mikroskoopi, mis fokuseeris valguse paraterfenüüli kristallile. Valgusfiibrist väljunud valgus oli depolariseeritud. Kristalli kiirus liikus kristallist tagasi mikroskoopi ja detekteeriti seal laviindiodiga. Laserikiire asukohta kristallil sai jälgida mikroskoobi okulaarist. Laserikiire asukohta kristallil sai muuta krüostaati mikromeeterkruvikuga nihutades. Pentatseeniga dopeeritud paraterfenüüli spektrid mõõdeti temperatuuril 10 K.

Proovi ergastamiseks kasutati muudetava sagedusega värvilaserit Coherent CR-490 värvaine Rhodamine 6 (Exciton Inc., Dayton, Ohio, USA). Värvilaserit pumbati argoon-ioon laseriga Coherent Innova 70-4 (Coherent Inc., Santa Clara, California, USA) mitmesageduslikus režiimis. Laseri võimsus oli stabiilne kogu värvaine tööpiirkonnas (584 – 592) nm. Värvilaseri spektraalne

laius oli $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ja lainepikkuse määramise viga oli 1 cm^{-1} . Võimsustihedus proovil oli $100 \text{ mW} / \text{mm}^2$.



Joonis 14: Teine katseskeem. Vasakul on näha külma sõrmega kriostaat (sõrm on kriostaadist väljaulatuv osa, milles asub objekt). Mikroskoop asub paremal, kuid seda varjavad kriostaadi külm sõrm ja laviindiood.

Nooltega on näidatud valguse käik katses. Esmalt juhatakse valgus laserist mikroskoobi fiibriga ja edasi peeglite abil paraterfeniüüli kristallini. Objekti ergastus liigub tulnud teed tagasi mikroskoopi ja detekteeritakse laviindioodis (näha esiplaanil).

Katses kasutati mikroskoopi Biolam OИ30–Y4. Objektiivina kasutati mikroskoobiga komplektis olevat objektiivi $9\times/0,20$ ning objektiivi Nikon $50\times/0,45$ (töökaugus $13,8 \text{ mm}$). Valguse detektoriks oli firma Micro Photon Devices (Bolzano, Itaalia) laviindiood PDM 50c.

Laviindiodi anduri läbimõõt oli 50 μm ja valgusfiibri läbimõõt oli 80 μm . Kuna nii fiibri ots kui ka laviindiodi andur asusid objektiivi fookuses, siis tekitas objektiiv neist kristallile kujutised, mis olid objektiivi suurendus korda tegelikest mõõtmetest väiksemad. Kuna laviindiodi anduri läbimõõt oli väiksem, siis määras spektrite mõõtmise ruumilise lahutuse laviindiodi anduri suurus. Kui objektiivi suurendus oli 9x, siis oli ruumiline lahutusvõime kristallil $\sim 6 \mu\text{m}$. Viiekümnekordse suurenduse korral oli ruumiline lahutusvõime $\sim 1 \mu\text{m}$.

Kolmas katseskeem

Kolmas katseskeem erines eelmisest katseskeemist kahe detaili poolest:

1. Mikroskoobi objektiivi ja krüostaadi vahel oli polarisaator, mis polariseeris valgusfiibris depolariseerunud valguse (Polarisaatorina kasutati kilepolarisaatorit IP38-03-I (International Polarizer Inc, USA))
2. Ei mõõdetud mitte joonte $O_1 - O_4$ spektrit, vaid spektrijoonte maksimumi intensiivsuse sõltuvust polarisaatori pöördenurgast.

Objekti prepareerimine



Joonis 15: Paraterfenüüli kristallide kasvatamine gaasifaasist. Paraterfenüül aurustus gaasipõleti leegis ja aurud sublimeerusid kolvis olevale klaaspulgale.

Katses kasutatud paraterfenüül kristalliseeriti aurufaasist. Selleks kuumutati klaaskolvis paraterfenüüli ja pentatseeni segu keemiseni, misjärel pandi kolbi külm klaaspulk. Paraterfenüüli ja pentatseeni aurud sublimeerusid klaaspulgale õhukeste liistakutena. Katseks valiti võimalikult ühtlased ja õhukesed liistakud.

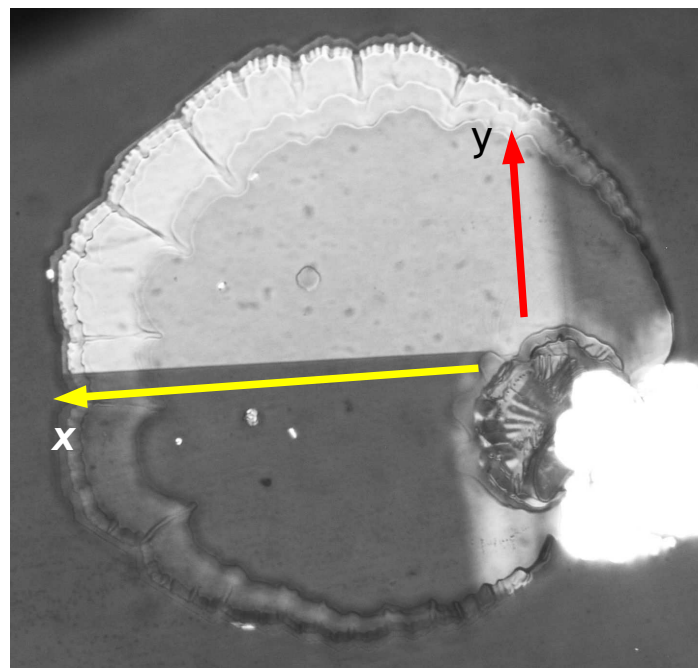
Paraterfenüüli kristallide kvaliteedi kontrollimiseks jahutati objektid kiiresti allapoole ferroelastse faasisiirde temperatuuri. Nii veenduti, et kasvatatud kristall on katseks sobiva kristallograafilise orientatsiooniga, et kristallis pole pragusid ja et kristallis tekkivad domeenid on piisavalt suured, mõõtmaks spektrit ühe domeeni sees.

Tulemused

Ferroelastse faasisiirde jälgimine

Esimese katseskeemiga jälgiti paraterfenüüli faasisiiret üleminekul ferroelastsest faasist paraelastsesse faasi ja vastupidi. Ferroelastsetes kristallides olid selgesti näha nii albiit- kui ka perikliinseinad.

Albiitsein (ka W-sein) on määratud võrrandiga $y=0$ (16). Albiitseina orientatsioon kristalli telgede suhtes on fikseeritud, nii et domeenisein asub alati xz -tasandis. Reeglina kasvab paraterfenüüli kristall liistakutena, mille pind on peaaegu xy -tasandis. Seega on albiitsein risti kristalli pinnaga ja albiitseina projektsioon kristalli pinnal ühtib kristalli x – teljega. Kuna albiitsein on risti kristalli pinnaga, siis paistab albiitsein polarisatsioonmikroskoobis terava triibuna.



Joonis 16: Paraterfenüüli domeenid. Horisontaalne on albiitsein ja vertikaalne on perikliinsein.

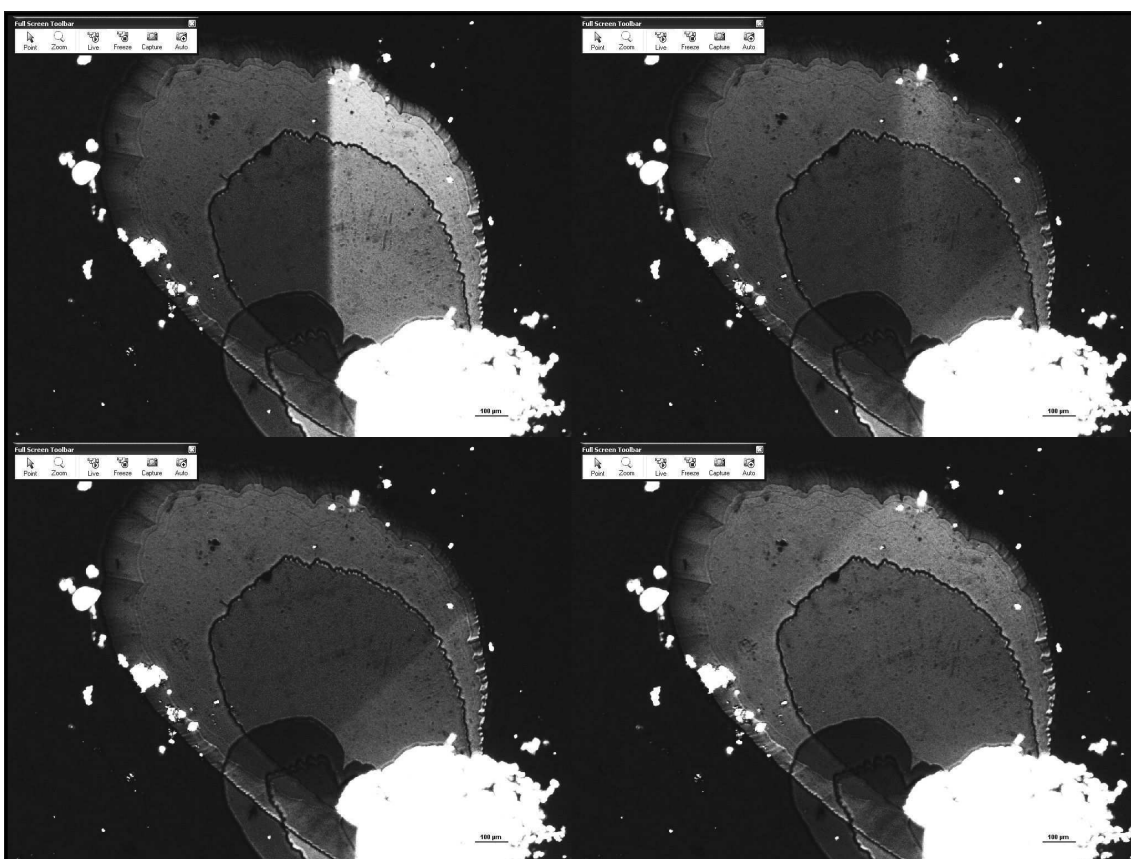
Perikliinsein (nimetatakse ka W' -seinaks) on määratud võrrandiga

$$z = -(e_6/e_4)x. \quad (16)$$

Perikliinsein on risti xz – tasandiga ja viltu nii xy – kui ka yz – tasandi suhtes. Perikliinseina suund

ühitib kristalli y – teljega. Kuna paraterfenüüli kristalli pind on peaaegu xy – tasandis ja perikliinsein on selle tasandi suhtes viltu, siis paistab perikliinsein polarisatsioonmikroskoobis ähmase joonena. Perikliinseina kaldenurk x – telje suhtes on määratud spontaansete deformatsioonide e_6 ja e_4 suhtega, mistõttu võib perikliinseina orientatsioon kristalli pingestamisel muutuda.

Ühel juhul leiti, et faasisiirdel ferroelastsest faasist paraelastsesse faasi tekkis heleda ja tumeda ala front, mis oli kristalli x – telje suhtes 45° all (vt joonis 19). Front tekkis, kui kristall oli veel ferroelastses faasis ja kristallis oli säilinud ka ferroelastne domeenisein (joonisel ülal vasakul olev pilt). Seejärel domeenisein kadus, kuid 45° all olev front säilis. See sõitis mõne sekundi jooksul kristalli ülemisse serva ja tagasi alumisse (alumised pildid joonisel), misjärel kadus.



Joonis 17: Faasisiirdel tekkinud front, mis oli kristalli x – telje suhtes 45° all.

Efekti tekitavad ilmselt antifaasilised domeenid. Objekti soojendamisel faasisiirde lähedal muutub paraterfenüül paraelastseks, kuid mõne aja jooksul säilib veel ferroelastne ja antifaasiline korrastatus. Fronti piirkonnas toimub antifaasiliste domeenide teke või kadumine. Front liigub, kuna kristallis on temperatuurigradient ja antifaasiliste domeenide kadumine toimub eri kohtades eri ajal.

Lokaalse pinge mõju pentatseeniga dopeeritud paraterfenüüli spektrile

Spektritest leiti joonte $O_1 - O_4$ asukohad, täislaiused poolel kõrgusel ja piikide pindalad. Eksperimendiks kasutati katseskeemi number kaks. Kuna piigid oli väga kitsad (reeglina 1 – 2 pikslit), siis ei lähendatud spektreid pindalade ja täislaiuste leidmiseks Voigti joonega, vaid mõõdeti pindalad ja täislaiused katses mõõdetud spektritest.

Spektreid mõõdeti kristallis oleva prao, albiit- ja perikliinseina ning domeeniseinte lõikepunkti läheduses ja sees. Võrdluseks mõõdeti kümme spektrit domeenide sisemusest. Nendest spektritest arvutati maksimumi asukoha, piigi täislaiuse ja joone suhtelise pindala aritmeetiline keskmine ning määramatus 95 % usaldusnivool. Joone suhteline pindala on joone pindala ja kõikide spektrijoonte summaarse pindala jagatis. Eksperimendi andmed on toodud tabelis 2. Heleda fondiga on märgitud mõõtetulemused, mis määramatuse piires ei ühti domeeni seest mõõdetud spektrite parameetritega. Tabelis 2 on toodud joone O_3 andmed, kuna selle spektrijoone korral olid erinevused domeeni sees mõõdetud spektritest kõige suuremad.

Enim erinevusi domeeni sisemuse spektritega on joone suhtelise pindala andmetes. Domeenide sisemusest erinevad kindlalt prao juures mõõdetud spektrid 1 – 4. Ka mõned domeeniseintes mõõdetud spektrid erinevad keskmisest (6, 11 12), kuid sõltuvust domeeniseinte lõikepunkti lähedusest pole. Piigi täislaius poolel kõrgusel erineb keskmisest prao juurest mõõdetud spektrites 1 – 4. Ka ühel domeeniseinte lõikepunktis mõõdetud spektril (9) on keskmisest suurem laius. Katsetulemusest järeldub, et spektraalselt erinevad domeeni sisemusest mõõdetud spektritest vaid prao juures mõõdetud spektrid. Domeeniseintes ja nende lõikepunktis mõõdetud spektrid ei erine nud domeenide seest mõõdetud spektritest.

Katsest tuleneb, et domeeniseinte tekitatud pingevälja ulatus on väiksem laserikiire läbi mõõdust objektile ($\sim 1 \mu\text{m}$). Sel juhul on domeeniseina mõjud spektrile väikesed ja põhijoontes määrab spektri domeenide sees olev lausaine. Prao tekitatud pingeväli on võrreldav laserikiire mõõtmetega objektile.

		Maksimumi asukoht	Piigi täislaius poolel kõrgusel	Joone suhteline pindala
	Keskmine domeeni sees	83,5	1,8	8%
	Määramatus 95 % usaldusnivool	1,2	1,0	4%
1	Laserikiir on praos.	83	3	20%
2	Laserikiir on praos lähedal.	83	4	21%
3	Laserikiir on praost eemal.	83	3	18%
4	Laserikiir on praost kaugel.	83	4	19%
5	Laserikiir on W-seinas.	83	2	9%
6	Laserikiir on W-seinas.	83	2	6%
7	Laserikiir on W'-seinas.	83	2	8%
8	Laserikiir on domeeniseinte lõikepunktis.	83	2	9%
9	Laserikiir on domeeniseinte lõikepunktis.	83	3	9%
10	Laserikiir on domeeniseinte lõikepunkti lähedal W-seinas.	84	1	11%
11	Laserikiir on domeeniseinte lõikepunkti lähedal W'-seinas.	83	2	4%
12	Laserikiir on domeeniseinte lõikepunkti lähedal W'-seinas.	83	2	6%

Tabel 2: Spektrijoone O_3 parameetrid kristalli eri punktides. Esimeses reas on toodud domeeni seest mõõdetud spektrite keskmised parameetrid ja teises reas nende määramatused 95 % usaldusnivool. Heleda šriftiga on märgitud parameetrid, mis erinevad oluliselt domeenide seest mõõdetud spektrite andmetest.

Pentatseeni molekulide orientatsiooni määramine paraterfenüüli kristallis

Andmetöötlus

Katses leiti pentatseeni spektrijoonte intensiivsuse sõltuvus polariseeritud valguse võnketasandi orientatsioonist, kasutades kolmandat katseskeemi. Eksperimendis muudeti mikroskoobi ja

objekti vahel oleva polarisaatori läbilasketelje suunda ja mõõdeti pentatseeni spektrijoonte intensiivsust. Polarisaatori pöördenurk oli null, kui polarisaatori läbilaskesihht ühtis paraterfenüüli kristalli x -telje suunaga. Polarisaatori maksimaalne pöördenurk oli 180° . Spektrijoonte intensiivsusi mõõdeti eraldi paraterfenüüli mõlemas domeenis.

Joonte intensiivsuse nurgasõltuvuse lähendamiseks kasutati Jonesi maatriksit

$$T = A P(\alpha) d(\delta) P(\beta) d(\delta) R(\alpha) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (19)$$

kus $R(\alpha)$ leiab polariseeritud valguse intensiivsuse kristalli x - ja y -telje suunas, $d(\delta)$ suurendab tavalise ja ebataavalise kiire käiguvahe nurga δ võrra; $P(\beta)$ on polarisaator, mille läbilaskesihht on nurga β all; A on normeerimiskordaja. Valem (19) on leitud kristalli taustsüsteemis, mille suhtes on polarisaator pööratud nurga α võrra ning pentatseeni molekul nurga β võrra.

Pentatseeni molekuli on katseandmete lähendamisel vaadeldud polarisaatorina, kuna pentatseen neelab vaid valgust, mille võnketasand ühtib pentatseeni dipoolmomendi suunaga, ja kiirgab valgust, mis on polariseeritud pentatseeni dipoolmomendi sihis. Nii lihtne pentatseeni kirjeldus ei arvesta valguse kiirgumise ja neeldumise saagiseid. Need pole siin ka olulised, sest saagised muudaksid vaid valguse intensiivsuse amplituudi, kuid mitte nurgasõltuvust. Amplituud oli katsetulemuste lähendamisel üheks vabaks parameetrik.

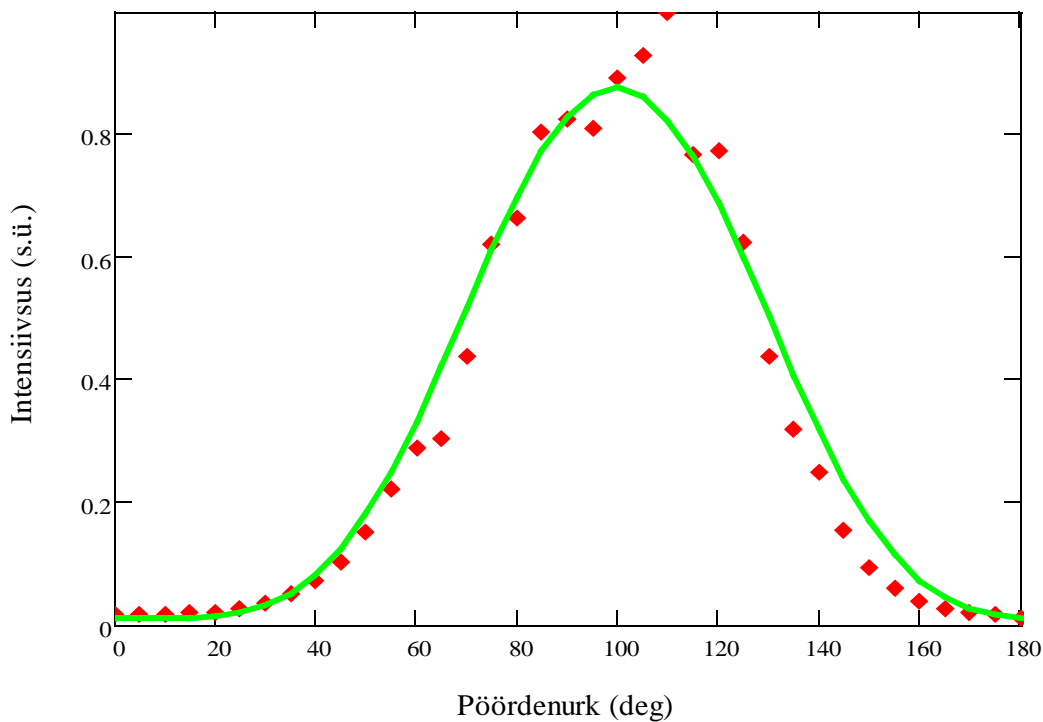
Valemis (19) leitakse tehtega $R(\alpha) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^T$ lineaarselt polariseeritud valguse elektriväljatugevuse projektsioonid kristalli x - ja y -telje sihis. Maatriks $d(\delta)$ lisab kiirele, mille võnketasand asub y -telje sihis, käiguvahe δ (paraterfenüül on kaksikmurdev aine). Nüüd on valgus elliptiliselt polariseeritud. Pentatseeni molekuli toimet laserikiirgusele kirjeldab maatriks $P(\beta)$. Pentatseeni kiiratud valgus on lineaarselt polariseeritud ja liigub kristallist tagasi mikroskoopi. Järgmine maatriks $d(\delta)$ lisab valguskiirele uuesti käiguvahe δ . Korrutamise maatriksiga $P(\alpha)$ leiab polarisaatorit läbinud valguse elektrivälja tugevuse projektsioonid kristalli x - ja y -telje sihis, kui polarisaator on kristalli suhtes nurga α all. Valguse intensiivsus leitakse kui maatriksi T x - ja y -komponendi ruutsumma.

Paraterfenüül on kaheteljeline kaksikmurdev aine, mille murdumisnäitajad on: $n_x = 1,584$, $n_y = 1,687$ ja $n_z = 2,004$. Kui paraterfenüüli kristalli liistak asetseb krüostaadis horisontaalselt, siis on ühe kiire murdumisnäitaja sõltumata kiire liikumissuunast $n_b = 1,687$. Teise kiire murdumisnäitaja on valemi (6) põhjal $n_a = 1,604$. Valguse käiguvahe avaldub kui

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d(n_a - n_b) \quad (7)$$

Seega sõltub katses pentatseeni molekulini ja sealt tagasi polarisaatorini jõudva valguse elliptilisus pentatseeni molekuli sügavusest paraterfenüüli kristallis.

Andmete töötlemisel eeldati, et pentatseeni molekulid jaotuvad paraterfenüüli kristallis ühtlaselt, mistõttu võib tagasi polarisaatorini jõudev valgus pärineda mistahes sügavuselt kristalli seest. Leidmaks intensiivsuse sõltuvust polarisaatori pöördenurgast summeeriti kristalli eri sügavuselt pärinev kiirgus. Summeerimise alumiseks piiriks oli null (pentatseen asub kristalli pinnal) ja ülemiseks piiriks oli kristalli keskmine paksus 1,75 μm . Mõõtmistel saadi kristalli minimaalseks paksuseks 1,54 μm ja maksimaalseks paksuseks 1,81 μm . Arvutustes oli kristall jaotatud 0,05 μm pak-
susteks lõikudeks, milles käiguvahe oli ühesuguse väärtusega. Katses uuritud kristallis oli kaks fer-
roelastset domeeni. Ühte neist tähistan tähega S ja teist tähega V.



Joonis 18: Intensiivsuse nurgasõltuvuse lähendamise näide. Punktid on katses mõõdetud intensiivsused ja joon on lähendusfunktsioon. Joonisel on toodud domeenist S pärineva spektri joone O_1 intensiivsuse nurgasõltuvus. Maksimumi läheduses olev müra on omane kõigile spektri joontele. Müra põhjuseks on ilmselt laseri intensiivsuse fluktuatsioonid, mis mõjutab pentatseeni kiirgust eriti tugevalt maksimumi lähedal.

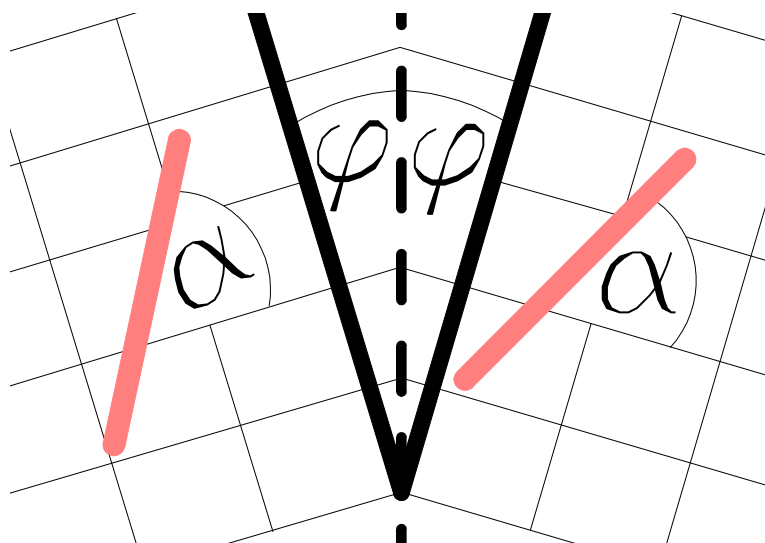
Katsetulemused

Katsetulemuste töötlemisel leiti pentatseeni molekulide pöördenurk kristalli y – telje suhtes. Pentatseeni molekulid asendavad kristallis ühte paraterfenüüli molekuli. Pentatseeni molekul on tasandiline molekul, mille pikem telg on peaaegu risti kristalli pinnaga ja lühem telg on peaaegu paralleelne kristalli pinnaga, asudes kristalli xy – tasandis (vt jooniseid 7 ja 8 lehekülgedel 13 ja 14). Lisandimolekulide orientatsioon eri domeenides on domeenide endi koordinaatsüsteemide suhtes ühesugune, kuid domeenide koordinaadistikud on paraelastse faasi suhtes pöördunud eri suundades, mistõttu on lisandimolekulide orientatsioonid eri domeenides erinevad. Kui lisand on domeeni koordinaadistikus pöördunud nurga α võrra ja domeenid on paraelastse faasi suhtes pöördunud nurga φ võrra, siis on lisandi kalle domeeniseina suhtes ühes domeenis

$$\delta_1 = \alpha + \varphi \quad (20)$$

ja naaberdomeenis

$$\delta_2 = \alpha - \varphi. \quad (21)$$



Joonis 19: Lisandimolekulide orientatsioon naaberdomeenides. Lisandimolekule kujutab hele joon. Mustad peened jooned märgivad kristallvõret. Domeeniseina kujutatakse paksu kriipsjoonega. Parempoolses domeenis on lisandi nurk domeeniseina suhtes $\alpha + \varphi$ ja vasakpoolses domeenis on nurk $\alpha - \varphi$.

Katses mõõdetud sõltuvused olid valemiga (19) hästi lähendatavad. Katseandmetest on näha, et kiirgustsentrite orientatsioon naaberdomeenides on vastupidise märgiga. Seega tekitavad

paraterfenüüli spektri domeenide sees olevad lisandimolekulid. Kui spektri tekitaksid kristalli defektides olevad pentatseeni molekulid, siis peaks nende orientatsioon olema juhuslik ja katses mõõdetud intensiivsuse nurgasõltuvused peaksid olema halvasti lähendatavad. Defektidega seotud lisandimolekulid võivad olla orienteeritud, kui kristallis on suured kindla sihiga defektid (näiteks praod), mis orienteerivad ka defektiga seotud lisandid. Mikroskoobiga polnud katses kasutatud kristallis selliseid defekte näha.

	<i>Asukoht</i>	<i>Normeeritud χ^2</i>	<i>Asukoht</i>	<i>Normeeritud χ^2</i>
<i>Spektrijoon</i>	<i>Domeen S</i>		<i>Domeen V</i>	
O ₁	+(13 – 15) °	0,19	–(12 – 14) °	0,20
O ₂	–(17 – 18) °	0,30	+(15 – 17) °	0,50
O ₃	–(15 – 17) °	0,24	+(17 – 18) °	0,27
O ₄	+(9 – 10) °	0,08	–(22 – 24) °	0,35

Tabel 3: Tabelis on toodud pentatseeni molekulide orientatsioon kristalli *y* – telje suhtes. Normeeritud χ^2 võrdub ruuthälvete summa ja valemi (19) normeerimiskordaja ruudu suhtega.

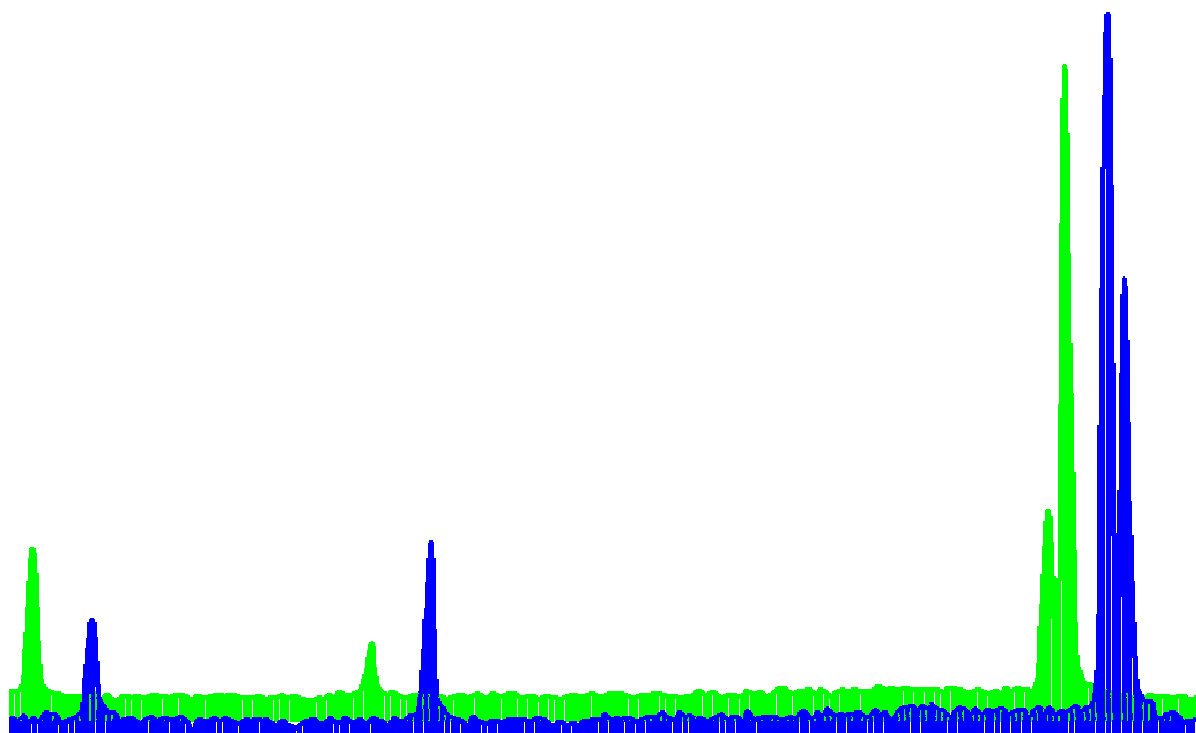
Jooned O₁ ja O₂ pärinevad ühest antifaasidomeenist ja spektrijooned O₃ ja O₄ tekivad teises antifaasidomeenis.^[26] Seega tuleb valemite (20) ja (21) kasutada eraldi paari O₁ ja O₂ ning paari O₃ ja O₄ jaoks. Esimest joontepaari tekitab kaks molekuli, mille pöördenurgad domeeni *y* – telje suhtes on 16,5° ja 15°. Domeenid on paraelastse faasi suhtes pöördunud 1° võrra. Joonte O₃ ja O₄ jaoks ei saanud valemite (20) ja (21) põhjal leida lisandimolekuli orientatsiooni domeeni *y* – telje suhtes. Paraterfenüüli enda pöördenurk domeeni *y* – telje suhtes on ±33°.^[15] Brown jt arvutasid pentatseeni suurimaks pöördenurgaks paraterfenüüli suhtes 14°^[17], kuid antud töös saadi eksperimentidist selleks nurgaks kuni 23°, mis on väga suur. Ka on kõik pentatseeni molekulid pöördunud *y* – telje poole, kuigi keelatud pole ka *y* – teljest eemale pöördumine ehk pöördumine teisele poole paraterfenüüli molekuli (siis oleks lisandi pööre *y* – telje suhtes ~ 45°).

Katsetulemusi saab seletada, kui ühele spektrijoonetele vastab kaks lisandimolekuli orientatsiooni. Kuna pentatseeni molekul ei võta kristallis täpselt paraterfenüüli orientatsiooni, vaid pöördub selle suhtes, siis võib pentatseeni ühesugusele pöördenurgale paraterfenüüli molekuli suhtes vastata kaks pentatseeni asendit, millest üks on paraterfenüüli suhtes pöördunud päri- ja teine vastupäeva. Nii vastab ühele spektrijoonetele kaks energeetiliselt samaväärset lisandi orientatsiooni.

Kui paraterfenüül on ferroelastses faasis, siis tekitavad selle spektri kaheksa erineva orientatsiooniga pentatseeni molekulid. Kui paraterfenüül on paraelastne, siis tekitavad selle spektri nelja erineva orientatsiooniga pentatseeni molekulid.

Katsest määratud lisandi pöördenurgad on sel juhul kahe lisandimolekuli pöördenurkade keskmised. Siinkohal tuleb arvestada, et lisandite ostsillaatorjõud ei pruugi omavahel võrduda, mistõttu on katsest leitud pöördenurgad lisandimolekulide orientatsioonide kaalutud keskmised, mitte aritmeetilised keskmised. Kahjuks pole katseandmetest võimalik arvutada pentatseeni molekulide vahelist nurka, kuna see keskmistub välja. Ka pole teada eri orientatsiooniga pentatseeni molekulide ostsillaatorjõude. De La Riva katsetest^[9] järeldeb, et nurk ühte spektrijoont tekitavate pentatseeni molekulide vahel on suurem joontel O₃ ja O₄, kuna nendel on pentatseeni kiirguse polarisatsiooniaste väiksem. Pentatseeni kiirguse polarisatsiooniaste on seda väiksem, mida vähem kahe molekuli teljed ühtivad. Kui molekulid ristuvad, siis on polarisatsiooniaste null.

Kui pentatseeni molekulide asend domeenides on erinev, siis sõltuvad spektrijoonte intensiivsused polariseeritud valguse võnketasandi nurgast molekulide suhtes. Kui valguse võnketasand ühtib näiteks spektrijooni O₂ ja O₃ tekitavate molekulide keskmise orientatsiooni suunaga, siis on jooned O₂ ja O₃ vastavalt tugevamad kui O₁ ja O₄. Võimalik on saavutada ka vastupidine olukord.



Joonis 20: Spektrid polarisaatori erinevate asendite korral. Eesmise spektri korral oli polarisaatori pöördenurk 60° ja tagumise spektri korral 120°. Spektrid mõõdeti domeenist S. Spektrite horisontaalne ja vertikaalne skaala on nihkes.

Valgustades kristalli polariseerimata valgusega, on kõik spektrijooned oma maksimaalse tugevusega, kuna ergastavas kiirguses leidub eri võnketasanditega kiiri võrdselt ning ükski pentatseeni asend pole eelistatud. Seda kinnitab ka joonisel 11 toodud paraterfenüüli spekter, kus ergastamiseks kasutati polariseerimata valgust ning spektrijooned O_1 ja O_2 ning O_3 ja O_4 on paarikaupa võrdse intensiivsusega.

Katsest leiti, et mõlemas domeenis saab ergastava valguse võnketasandi pööramisega muuta joonte suhtelisi intensiivsusi. Domeenis S oli jooned O_2 ja O_3 suhteliselt kõige tugevamad, kui polarisaatori pöördnurk oli 60° , ja suhteliselt kõige nõrgemad, kui pöördnurk oli 120° . Jooned O_1 , O_2 ja O_3 , O_4 olid paarikaupa võrdsete intensiivsustega, kui polarisaatori pöördnurk oli 75° . Domeenis V tekkis sama olukorda, tuli polarisaatori pöördnurk oli vastavalt 120° , 60° ja 90° .

Määramatuse hinnang

Pentatseeni molekulide keskmise orientatsiooni määramatusse panustavad enim kolm tegurit:

- nurgasõltuvuse lähenduse määramatus,
- objekti paksuse määramatus,
- murdumisnäitajate väärtused temperatuuril 10 K.

Katsest arvatud pentatseeni orientatsioonid on leitud vahemikena. Nendes asus χ^2 miinimum ja vahemiku sees ei sõltunud χ^2 väärtus oluliselt pentatseeni orientatsioonist kristallis. Väljaspool mainitud vahemikke kasvas χ^2 kiiresti pöördnurga muutudes. Seega võib öelda, et pentatseeni molekulide pöördnurk kristallis on ristkülikjaotusega ja pöördnurga viga on pool suurima vahemiku väärtusest. Pöördnurga viga on 1° ja määramatus on $0,58^\circ$ ($k=1$).

Objekti keskmine paksus oli $1,71 \mu\text{m}$ ja suurim mõõdetud kõrvalekalle keskmisest paksusest oli $0,17 \mu\text{m}$. Sellele paksuse hälbele vastab tavalise ja ebatavalise kiire faasivahe muutus $8,5^\circ$. Kui lähendamisel võeti kristalli paksus keskmisest $0,17 \mu\text{m}$ võrra väiksem, siis pentatseeni molekulide pöördnurgad ei muutunud. Samas oli lähenduse headust iseloomustav χ^2 10 % võrra väiksem kui kristalli keskmise paksuse korral. Kui lähendamisel võeti kristalli paksus keskmisest $0,17 \mu\text{m}$ võrra suuremaks, siis lisandite pöördnurkade vahemik laienes kahe kraadi võrra. Lähenduse kvaliteet oli sama kui kristalli keskmise paksuse korral. Pentatseeni pöördnurkade veaks, mis tuleneb kristalli paksuse ebaühtlusest, võib võtta kaks kraadi, mis oli pöördnurkade vahemiku muutus paksema kristalli korral. Kristalli ebaühtlusest tingitud määramatus on $1,2^\circ$ ($k=1$).

Paraterfenüüli murdumisnäitajad on määratud vaid toatemperatuuril, kuid katse tehti 10 K juures. Arvutustes kasutati paraterfenüüli toatemperatuurseid murdumisnäitajaid, mis aga ei pruugi olla õiged temperatuuril 10 K. Seega võib polariseeritud valguse käiguvahe muutus kristallis olla süstemaatiliselt valesti hinnatud. Kahjuks pole võimalik kontrollida, kas süstemaatiline viga eksisteerib ja kui suur see on.

Kui summaarse määramatuse leidmisel arvestada vaid lähendi ja kristalli ebäühtlusest tingitud määramatust, siis on pentatseeni molekulide keskmise orientatsiooni määramatus $1,3^\circ \approx 1^\circ$ ($k=1$) ja $2,6^\circ \approx 3^\circ$, kui $k=2$. Seega on jooni $O_1 - O_3$ tekitavate pentatseeni molekulide keskmine kalle $y -$ telje suhtes määramatuse piires võrdne. Joont O_4 tekitavate pentatseeni molekulide keskmine kalle $y -$ telje suhtes ei võrdu teiste spektrijoonte kaldenurgaga.

Kokkuvõte

Dopeeritud ferroelastse paraterfenüüli kristalli mikrospektroskoopia

Urmo Viski magistritöö

Paraterfenüül on aine, mis allpool 193 K muutub ferroelastseks. Magistritöös mõõdeti pentatseeniga dopeeritud paraterfenüüli spekter eri domeenides eraldi. Kui ergastuseks kasutati polariseerimata valgust, siis olid spektrid mõlemas domeenis ühesugused. Varasemates töodes pole eristatud paraterfenüüli domeene ja mõõdetud on mõlema domeeni summaarset spektrit.

Paraterfenüüli ferroelastsel faasisiirdel jälgiti polarisatsioonmikroskoobis domeeniseina suhtes 45° all oleva frondi liikumist kristallis. Teoreetiliselt ei saa sellise nurga all kristallis ferroelastset domeeniseina eksisteerida. Front võib olla seotud plaadikujuliste antifaasidomeenide tekkega faasisiirde esimeses etapis.

Ergastades paraterfenüüli domeene polariseeritud valgusega, leiti pentatseeni molekulide orientatsioonid paraterfenüüli kristalli $y - telje$ suhtes. Leiti, et spektrijooni tekitavad lisandid paiknevad domeenide sees lausaines, mitte domeeniseintes ega kristalli defektides. Katsetulemustest järeldub, et iga spektrijoont tekitab kaks erineva orientatsiooniga pentatseeni molekuli. Kui paraterfenüül on ferroelastses faasis, siis tekitavad selle spektri kaheksa erineva orientatsiooniga pentatseeni molekulid. Siiani arvati, et spektri tekitavad nelja eri orientatsiooniga pentatseeni molekulid.

Katsest mõõdetud pentatseeni molekuli orientatsioonid on tegelikult kahe pentatseeni molekuli pöördenurkade kaalutud keskmised, kus kaaludeks on pentatseeni molekulide ostsillaatorjõud. Spektrijooni O_1 , O_2 ja O_3 tekitavate pentatseenipaaride keskmine orientatsioon paraterfenüüli $y - telje$ suhtes ühes domeenis on vastavalt $+15^\circ$, -15° ja -15° . Teises domeenis on nurgad vastupidiste märkidega. Spektrijoont O_4 tekitavate pentatseeni molekulide keskmine pöördenurk paraterfenüüli $y - telje$ suhtes on ühes domeenis on $+10^\circ$ ja teises domeenis -23° . Katseandmetest pole võimalik arvutada molekulide vahelist nurka penatseenipaarides.

Märksõnad: pentatseeniga dopeeritud paraterfenüül, pentatseen, paraterfenüül, polarisatsioon, spektroskoopia, laserspektroskoopia, polarisatsioonspektroskoopia, ferroelastsus, ferroelastset domeenid, antifaasidomeenid, faasisiire

Summary

Microspectroscopy of Doped Ferroelastic Paraterphenyl crystals

Master Thesis of Urmo Visk

Paraterphenyl is a substance, which below 193 K becomes ferroelastic. The spectra of pentacene doped paraterphenyl was measured separately in both domains of the paraterphenyl crystal. Excitation spectra in both domains were identical, if depolarized light was used for excitation. In earlier works the domains were ignored and superposition of spectra originating from both domains were measured.

While observing the ferroic phase transition of paraterphenyl, a front which was aligned 45° relative to the pericline domain wall was observed. Theoretically there can not exist a ferroic domain wall in this orientation. The front might be connected to the nucleation of platelike antiphase domains during the first stage of the phase transition.

The orientations of pentacene molecules relative to the crystal's y – axis were studied, exciting pentacene doped paraterphenyl crystal with polarized light. It was concluded, that pentacene molecules giving rise to the pentacene doped paraterphenyl spectrum are located in the bulk of the crystal and not in domain walls nor in defects of the crystal. From the experimental data it is concluded, that there are two pentacene molecule orientations giving rise to a single spectral line. If paraterphenyl is in ferroic phase, the spectrum is caused by eight different orientations of pentacene. So far only four orientations were considered responsible.

For each spectral line the weighted average of the two pentacene orientations were determined from experiment (the weights are oscillator strengths of the pentacene molecules). The average orientations of pentacene pairs for spectral lines O_1 , O_2 and O_3 relative to the y – axis are $+15^\circ$, -15° and -15° . In the neighbour domain, the average orientations are of opposite sign. Spectral line O_4 origins from molecules, which average orientations relative to the y – axis are in one domain $+10^\circ$ and in the neighbour domain -23° . It was not possible to extract the angle between two pentacene molecules within a pair from our experimental data.

Keywords: pentacene doped paraterphenyl, pentacene, paraterphenyl, polarization, spectroscopy, laser spectroscopy, polarization spectroscopy, ferroelasticity, ferroelastic domains, antiphase domains, domains, phase transitions

Zusammenfassung

Mikrospektroskopie von Pentacen dotierten ferroelastischen Paraterphenyl

Magisterarbeit von Urmo Visk

Paraterphenyl ist eine Substanz, die unter 193 K ferroelastisch wird. In dieser Arbeit wurden die Spektren von Pentacen dotierten Paraterphenyl in einzelnen Domänen gemessen. Die Spektren waren in beiden Domänen gleich, als man für die Anregung depolarisiertes Licht benutzte. In früheren Arbeiten wurden die Domänen nicht differenziert und die Spektren von einzelnen Domänen zusammen gemessen.

Wenn man den ferroelastischen Phasenübergang beobachtete, wurde eine Front beobachtet, deren Winkel bezüglich der periklinischen Domänenwand 45° war. Theoretisch kann solche ferroelastische Domänenwand nicht existieren. Die Front kann mit der Nukleation von Antiphasedomänen während der ersten Etappe des Phasenüberganges erklärt werden.

Die Orientierungen von Pentacen bezüglich der y -Achse wurden herausgefunden, als man das Objekt mit polarisiertem Licht erregte. Es wurde gefunden, dass die Spektrallinien hervorrufende Moleküle im Bulk sind und nicht in den Domänenwänden oder Defekten. Von den Daten folgt, dass jede Spektrallinie von zwei verschiedenen Orientierungen der Pentacen verursacht wird. Als Paraterphenyl in ferroelastischer Phase ist, bringen acht Pentacen Moleküle mit verschiedenen Orientierungen die vier Spektrallinien von Paraterphenyl vor. Bisher wurden nur vier verschiedenen Orientierungen verantwortlich gehalten.

Für jede Spektrallinie wurde von dem Experiment das gewogene Mittel von Orientierungen zweier Pentacen Moleküle herausgestellt (die Gewichte sind die Oszillatorstärken von Pentacenen). Die mittleren Orientierungen von Pentacenaugenpaaren für Spektrallinien O_1 , O_2 und O_3 bezüglich der y -Achse sind $+15^\circ$, -15° und -15° . In Nachbardomänen haben die Winkel gegenseitige Signa. Der mittlere Winkel von Molekülen, die die Spektrallinie O_4 verursachen, ist in einer Domäne $+10^\circ$ und in anderer -23° . Von den Daten kann man den Winkel zwischen zwei Pentacen Molekülen in den Paaren nicht herausfinden.

Stichwörter: Pentacen dotierte Paraterphenyl, Pentacen, Paraterphenyl, Polarisation, Spektroskopie, Laserspektroskopie, Polarisationspektroskopie, Ferroelastizität, ferroelastische Domäne, Antiphasedomäne, Domäne, Phasenübergänge

- [1] Croci, M., Müschenborn, H.J., Güttler, F., Renn, A., Wild, U.P., *Chemical Physics Letters*, 1993, **Vol 212**, pp 547
- [2] Müller, A., Richter, W., Kador, L., *Chemical Physics Letters*, 1995, **Vol 241**, pp 547
- [3] Wild, U.P., Güttler, F., Pirota, M., Renn, A., *Chemical Physics Letters*, 1992, **Vol 193**, pp 451
- [4] Orrit, M., Bernard, J., Zumbusch, A., Personov, R.I., *Chemical Physics Letters*, 1992, **Vol 196**, pp 595
- [5] Köhler, J., Disselhorst, J.A.J.M., Donckers, M.C.J.M., Groenen, E.J.J., Schmidt, J., Moerner, W.E., *Nature*, 1993, **Vol 363**, pp 242
- [6] Wachtrup, J., Borczykowski, C. v., Bernard, J., Orrit, M., Brown, R., *Nature*, 1993, **Vol 363**, pp 244
- [7] Basché, T., Moerner, W.E., Orrit, M., Wild, U.P., (toimetajad), *Single- Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, VCH, Weinheim Germany, 1997
- [8] Renn, A., Güttler, F., Croci, M., Wild, P. U., *Chemical Physics*, 1996, **Vol 211**, pp 421
- [9] de La Riva, C., Kryschi, C., Trommsdorff, H.P., *Chemical Physics Letters*, 1994, **Vol 227**, pp 13
- [10] Salje, E.K.H., *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*, Cambridge University Press, Cambridge UK, 1993
- [11] Landau, L.D., Lifshitz, E.M., *Statistical Physics*; Pergamon Press, Oxford UK, 1980
- [12] Wasicki, J., Radomska, M., Radomski, R., Heat capacities of diphenyl, p-terphenyl and p-quaterphenyl from 180 K to their melting points, *J. Therm. Anal.*, 1982, **Vol 25**, pp 509
- [13] Chemfinder.com, *p-terphenyl [92-94-4]*, [<http://chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp>], 30.04.07
- [14] U.S. Department of Labor Occupational Safety & Health Administration; *Chemical Sampling Information Terphenyls*, [http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_270300.html], 30.04.07
- [15] Baudour, J.L., Cailleau, H., Yelon, W.B., *Acta Cryst. B*, 1977, **Vol 33**, pp 1773
- [16] Chang, S.S., Heat capacity and thermodynamic properties of p-terphenyl: study of order-disorder transition by automated high-resolution adiabatic calorimetry, *Journal of Chemical Physics*, 1983, **Vol 79**, pp 6229
- [17] Bordat, P., Brown, R., Correspondence between electronic origins and substitution sites in pentacene/p-terphenyl mixed crystals by molecular modelling, *Chemical Physics Letters*, 1998, **Vol 29**, pp 153
- [18] Glowatz, C., Gherban, D., Kryschi, C., Cailleau, H., Optical spectroscopic study of tetracene guest site configurations in perdeuterated and partially deuterated p-terphenyl host crystals, *Chemical Physics*, 1995, **Vol 201**, pp 497-504
- [19] Patterson, F.G., Lee, H.W.H., Wilson, W.L., Fayer, M.D., *Chemical Physics*, 1984 **Vol 51**, pp 84
- [20] Williams, J.O., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1983, **Vol 263**, pp 79
- [21] Kryschi, C., Fleischhauer, H.-C., Wagner, B., **Chemical Physics**, 1992, **Vol 225**, pp 485
- [22] Güttler, F., Sepiol, J., Plakhotnik, T., Mitterdorfer, A., Renn, A., Wild, U.P., *Journal of Luminescence*, 1993, **Vol 56**, pp 29
- [23] Güttler, F., Croci, M., Renn, A., Wild, U.P., *Chemical Physics Letters*, 1996, **Vol 211**, pp 421
- [24] Köhler, J., Brouwer, A.C.J., Groenen, E.J.J., Schmidt, J., *Chemical Physics Letters*, 1996, **Vol 250**, pp 137
- [25] Fleischhauer, H.-C., Kryschi, C., Wagner, B., *Journal of Chemical Physics*, 1992, **Vol 97**, pp 1742
- [26] Kikas, J., Suisalu, A., Visk, U., Meier, V., Ellervee, A., Tätte, T., „Piezo-Spectroscopy of Organic Molecular Systems“, kantakse ette 16ndal rahvusvahelisel konverentsil „Dynamical Processes in Excited States of Solids“, Segovia, Hispaania, 17. – 22. juuni 2007