

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

На правах рукописи

Б - 438

УДК 539.21

14-84-347

**БЕЛУШКИН**

**Александр Владиславович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ  
МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ**

**Специальность: 01.04.01 - экспериментальная физика**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

Дубна 1984

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики  
Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители: доктор физико-математических наук, старший  
научный сотрудник Останевич Ю.М.; кандидат физико-математических  
наук, старший научный сотрудник Натканец И.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, старший  
научный сотрудник Садиков И.П.; кандидат физико-математических  
наук, старший научный сотрудник Иваницкий П.Г.

Ведущее предприятие: Институт физики твердого тела АН СССР.

Защита состоится 1 ноября 1984 года в 11<sup>30</sup> час.  
на заседании специализированного совета Д.047.01.05 при  
Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций  
Объединенного института ядерных исследований (I4I980, Дубна,  
Московская область).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан 24 сентября 1984 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

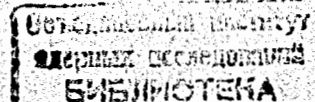
Таран Ю.В.

Актуальность темы. Исследование твердых тел с помощью нейтронов позволяет получать более полную информацию о динамике решетки кристаллов и силовом взаимодействии атомов и молекул по сравнению с оптическими или рентгеновскими методами. С помощью нейтронов исследуют фононные спектры кристаллов, эффекты ангармонизма колебаний, фазовые переходы, динамику полимеров и адсорбированных слоев, процессы диффузии, колебания атомов водорода в металлах и т.п. Нейтронные эксперименты позволяют непосредственно проверить теоретические модели, описывающие свойства кристаллов.

Молекулярные кристаллы (МК) составляют обширный и своеобразный класс твердых тел. В МК можно выделить геометрически обособленные молекулы, центры тяжести которых образуют регулярную структуру. Большинство органических кристаллов, за исключением солей органических оснований, относятся к классу МК. К этому же классу принадлежат кристаллы благородных газов (Ar, Kr, Xe), азота, кислорода, окиси углерода и ряда других неорганических веществ.

В большинстве МК внутримолекулярные связи сильнее межмолекулярных. Для описания свойств таких веществ применяется модель атом-атом потенциалов межмолекулярного взаимодействия (ПМВ). Эта модель позволяет описать равновесную структуру и энергию решетки, вычислить модули упругости молекулярных соединений. Она также была использована в исследованиях по спектроскопии МК, адсорбции, кинетике химических реакций, определению термодинамических свойств и структуры молекулярных кристаллов и т.д. Для МК, в которых энергия внутримолекулярных колебаний значительно выше энергии межмолекулярных колебаний, разработаны теоретические модели динамики решетки, на основе которых удается объяснить результаты оптических и нейтронных экспериментов.

Вместе с тем существует большое число молекулярных кристаллов, в которых внутримолекулярные взаимодействия по силе сравнимы с межмолекулярными. Такие вещества изучены слабо, теоретические модели для них недостаточно разработаны, эксперименты часто трудно интерпретируемы. Между тем именно в таких системах можно ожидать появления ряда новых интересных эффектов. К ним относятся, в частности, так называемые несоразмерные фазовые переходы, которые в последнее время привлекают все большее внимание исследователей в области физики твердого тела. При таком переходе в кристалле возникает структура, несоразмерная структуре исходной фазы, которую нельзя





отности к определенной пространственной группе симметрии, что приводит к появлению новых необычных типов возбуждений в таких фазах.

Перечисленные обстоятельства позволяют считать нейтронные исследования молекулярных кристаллов, у которых величины межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий сравнимы, весьма актуальной задачей физики твердого тела.

Цель работы. Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию динамики решетки молекулярных кристаллов методом рассеяния нейтронов. В связи с этим были поставлены следующие основные задачи:

1) определить структуру  $d_8$ -нафталина при низкой температуре и на ее основе исследовать, насколько параметры атом-атом потенциала, полученные из термодинамических и структурных данных при высокой ( $> 80$  K) температуре, согласуются с низкотемпературными данными и могут описать динамику решетки кристалла в гармоническом приближении;

2) на примере  $n$ -хлоранилина проверить применимость модели атом-атом потенциалов для описания динамики МК, содержащих атомы азота и хлора;

3) на примере кристалла дифенила исследовать динамику решетки кристаллов с низкочастотными внутримолекулярными колебаниями методом неупругого рассеяния нейтронов и сравнить результаты с расчетами;

4) объяснить механизм несоразмерного структурного фазового перехода в дифениле на основе микроскопической модели;

5) исследовать структурный фазовый переход в дифениле методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН) и сравнить результаты с расчетами.

Научная новизна исследований, составляющих основное содержание диссертации, заключается в следующем.

Впервые определена структура  $d_8$ -нафталина при 12 K /3/

Впервые измерены спектры ННРН при 78 K и 300 K и рассчитана динамика решетки  $n$ -хлоранилина.

Впервые проведены эксперименты по ННРН в дифениле при низкой температуре и дана их интерпретация /4/.

На основе микроскопической модели дано объяснение механизма несоразмерного фазового перехода в дифениле /II/.

Методом нейтронной дифракции подтверждено отсутствие фазового перехода в 4, 4'-дифтордифениле. С помощью модельных расчетов показано, что причина отсутствия перехода - увеличение массы молекулы по сравнению с дифенилом.

Проведены эксперименты /I2/ по ННРН в дифениле вблизи температуры фазового перехода ( $T_C = 40$  K). Результаты проанализированы на основе проделанных модельных расчетов.

Впервые в спектрах ННРН удалось наблюдать мягкую фонную моду.

Научная и практическая ценность. В результате анализа динамической задачи на примере  $d_8$ -нафталина показано, что в пределах точности модели атом-атом потенциалов проводить полные структурные измерения при низких температурах не требуется: достаточно определить низкотемпературные параметры элементарной ячейки, а ориентацию молекулы в кристалле можно найти с помощью минимизации потенциальной энергии. Это существенно упрощает исследования молекулярных кристаллов.

На примере  $n$ -хлоранилина показано, что метод атом-атом потенциалов хорошо описывает динамику не только чистых углеводородов, но и кристаллов, молекулы которых содержат атомы азота и хлора.

Модельные расчеты динамики решетки дифенила, в котором внутри- и межмолекулярные колебания сильно взаимодействуют, позволили интерпретировать данные оптической и нейтронной спектроскопии.

На основе микроскопической модели показано, что несоразмерный фазовый переход в дифениле обусловлен сильным взаимодействием внутримолекулярной мягкой моды с поперечной акустической модой. Экспериментально подтверждено отсутствие фазового перехода в 4, 4'-дифтордифениле и выявлена причина отсутствия перехода. Это позволяет надеяться, что использованная микроскопическая модель может быть применена для исследования фазовых переходов в целом ряде других МК.

Доказана возможность исследования фазовых переходов, обусловленных мягкой модой, с помощью ННРН.

Апробация диссертации. Основные результаты работы были доложены на У Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Алма-Ата, 1980 г.), на 9 Симпозиуме по молекулярным кристаллам (Миттельберг, Австрия, 1980 г.), на Всеполюских конференциях "Молекулярные кристаллы 81" (Гданьск, ПНР, 1981 г.) и "Молекулярные кристаллы 83" (Краков, ПНР, 1983 г.), на УП Всесоюзном совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях по физике твердого тела (Свердловск 1981 г.), на Международной конференции по физике фононов (Блумингтон, Индиана, США, 1981 г.), на Рабочем совещании по использованию нейтронов в физике твердого тела (Гатчина, 1983 г.).

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, включая 38 рисунков, 13 таблиц, 131 наименование литературы.

### Краткое содержание работы

Во введении кратко излагается актуальность темы, сформулировано, что нового внесено автором в исследования по тематике диссертации и определены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы по методам расчета динамики решетки молекулярных кристаллов (МК), описаны эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов в некоторых МК. Обсуждены некоторые теоретические модели и экспериментальные исследования несоизмерных структурных фазовых переходов. В конце главы сделаны выводы и сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны спектрометры обратной геометрии КДСОГ-1А<sup>1/1</sup> и КДСОГ-М<sup>1/2</sup>, на которых проведены эксперименты по рассеянию нейтронов в МК. Приведена схема электронного оборудования установок. Рассмотрены результаты методических измерений основных параметров: фоновые условия; спектры нейтронов, падающих на образец; диапазон исследуемых длин волн, передачи энергии и импульса; характерное время измерения спектров. Характеристики спектрометров сравниваются с характеристиками аналогичных установок, обсуждаются достоинства и недостатки КДСОГ-1А и КДСОГ-М. Рассчитана функция разрешения для различных режимов работы спектрометров. Правильность расчета проверена экспериментально. Описана процедура обработки результатов. Показано, что в целом по своим параметрам спектрометры КДСОГ-1А и КДСОГ-М являются одними из лучших в мире среди аналогичных установок и наиболее эффективны для исследований некогерентно рассеивающих образцов (в том числе молекулярных кристаллов) при низких температурах.

В третьей главе рассмотрены результаты расчетов и экспериментального исследования динамики решетки некоторых молекулярных кристаллов.

Определена структура кристалла  $\alpha_8$ -нафталина при 12 К<sup>1/3</sup>. На ее основе проведен анализ динамической задачи. Первым этапом исследования было проведение ряда процедур минимизации энергии кристалла с использованием модели атом-атом потенциалов вида "6-exp" с параметрами Вильямса. В качестве исходной приняты экспериментально определенную структуру и варьировали: а) углы Эйлера, задающие ориентацию молекулы в кристалле; б) параметры элементарной ячейки и углы Эйлера. В результате было показано, что параметры атом-атом потенциала Вильямса хорошо согласуются с низкотемпературными структурными данными. На втором этапе были рассчитаны спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтронов в нафталине в приближении жесткой молекулы:

1) для экспериментально определенной структуры (квазигармоническое приближение);

2) для структуры, полученной в результате процедуры минимизации при варьировании углов Эйлера молекулярной плоскости;

3) для структуры, полученной в результате процедуры минимизации при варьировании параметров элементарной ячейки и углов Эйлера молекулярной плоскости (полная минимизация - гармоническое приближение);

4) для структуры, полученной в результате процедуры полной минимизации с "идеальной" молекулой.

"Идеальная" молекула вычислена на основе экспериментальных данных и принята идеально плоской, все углы в молекуле равны  $120^\circ$ , а для длин связей взяты средние значения. Для расчетов динамики решетки использована программа BENZ<sup>1/4</sup>. В результате было получено, что квазигармоническое приближение хорошо описывает эксперимент. Показано, что в пределах точности модели атом-атом потенциалов для расчета динамики решетки кристалла в гармоническом приближении нет необходимости измерять координаты атомов в кристалле при низкой температуре. Достаточно знать параметры низкотемпературной элементарной ячейки, а ориентацию молекулы в кристалле получать с помощью минимизации потенциальной энергии.

Приведены измерения спектров ННРН в кристалле *n*-хлоранилина ( $C_6H_4 \cdot NH_2$ ) при  $T = 300$  К и 78 К. В приближении жесткой молекулы рассчитаны частоты фононов в центре зоны Бриллюэна, дисперсионные кривые для направлений  $(\xi 0 0)$ ,  $(0 \xi 0)$  и  $(0 0 \xi)$  зоны, функция плотности фононных состояний. Расчеты сравниваются с данными оптической спектроскопии и расчетами других авторов, получено хорошее согласие результатов. Рассчитанный спектр ННРН после преобразования во взвешенную функцию плотности фононных состояний сравнивается с экспериментом. Хорошее согласие результатов позволило сделать вывод о том, что модель атом-атом потенциалов может описать динамику решетки МК, молекулы которых содержат атомы азота и хлора.

В приближении жестких фенильных колец рассчитана динамика решетки кристалла дифенила<sup>1/4-6/</sup>. Дифенил - классический пример молекулы, изменяющей свою конформацию в кристалле по сравнению с газовой и жидкой фазой. В кристалле дифенила низкочастотные внутримолекулярные колебания сильно взаимодействуют с межмолекулярными, поэтому расчеты динамики решетки, выполненные в приближении жесткой молекулы:

ж) Taddei G., Bonadec H., Marzocchi M.P., Califano S. Calculation of crystal vibrations of benzene. J.Chem. Phys., 1973, v.58, p.966-978.

кулы, не дают хорошего согласия с результатами оптической и нейтронной спектроскопии. Проведенный расчет динамики решетки кристалла в квазигармоническом приближении с учетом шести наиболее низколежащих относительных колебаний фенильных колец позволил интерпретировать результаты оптической спектроскопии. Расчет дисперсионных кривых в направлениях  $(\xi 0 0)$  и  $(0 \xi 0)$  зоны Бриллюэна позволил обнаружить сильное смешивание внутримолекулярной "торсионной" моды (относительное колебание фенильных колец вокруг длинной оси молекулы) с трансляционными решеточными модами. Обнаружено, что в направлении  $(0 \xi 0)$  "торсионная" мода обладает значительной дисперсией, частота ее сильно уменьшается с увеличением значения волнового вектора. Вблизи края зоны Бриллюэна на поперечной акустической ветви появляется провал. В окрестности этого минимума характер колебания в значительной степени является "торсионным". Положение провала хорошо совпадает с экспериментальными данными, полученными Кайо <sup>Ж</sup>. Рассчитанные дисперсионные кривые и функция плотности фоновых состояний дифенила показаны на рис. 1.

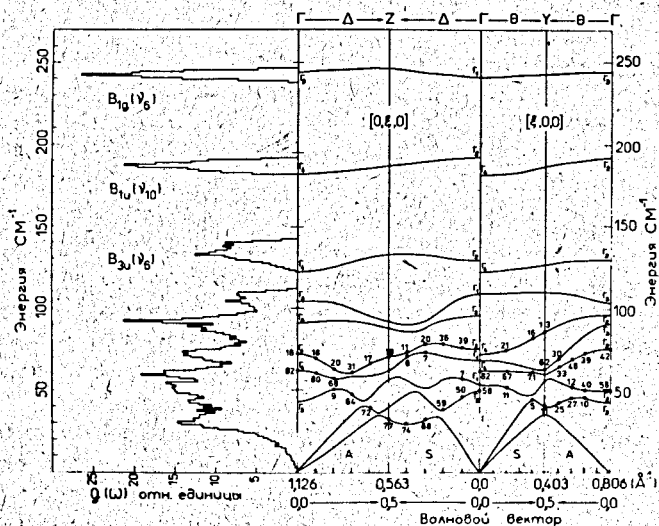


Рис. 1. Дисперсионные кривые и функция плотности фоновых состояний кристалла дифенила, рассчитанные с учетом четырех низкочастотных внутримолекулярных колебаний.

Ж) Cailleau H., Girard A., Moussa F., Zeyen C.M.E. Inelastic neutron scattering study of structural phase transitions in polyphenyls. Solid St. Comm., 1979, v.29, p.259-261.

Цифры на дисперсионных кривых показывают вклад в процентах "торсионной" моды колебаний молекулы в моду данной симметрии.

Для проверки проведенных модельных расчетов были поставлены эксперименты по НРН в дифениле при  $T = 5 \text{ K}$ ,  $80 \text{ K}$  и  $269 \text{ K}$ . Теоретический спектр рассеяния нейтронов и экспериментальные данные в виде взвешенной плотности фоновых состояний показаны на рис. 2. Результаты хорошо согласуются как по положению особенностей  $G_H(\nu)$  и их относительных интенсивностей, так и по ширине пиков, отвечающих внутренним модам.

Результаты, приведенные выше, получены с помощью программы BENZ.

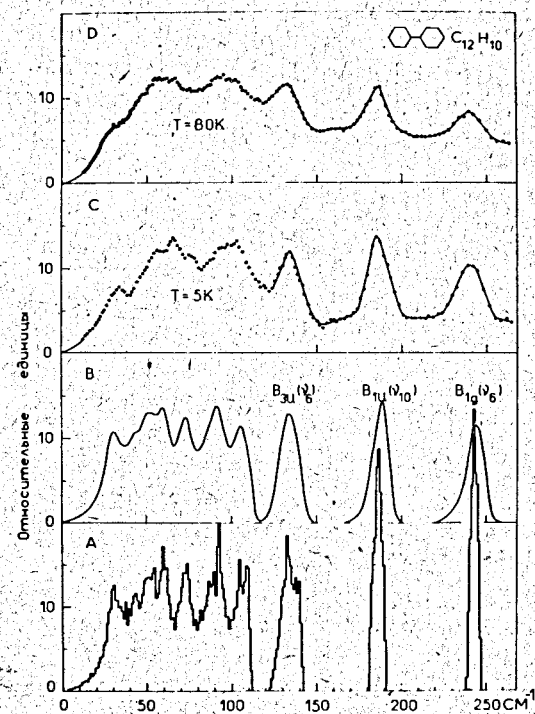


Рис. 2. Взвешенная плотность  $G_H(\nu)$  фоновых состояний кристалла дифенила (А), теоретический спектр рассеяния нейтронов (В) и экспериментальные спектры при  $5 \text{ K}$  (С) и  $80 \text{ K}$  (Д) в виде функции  $G_H(\nu)$ .



Рассмотрена также другая модель динамики решетки дифенила в приближении жестких фенильных колец [7,8]. Потенциальная энергия кристалла представлена в виде

$$W = \frac{1}{2} \sum_i [K_1 v_i^2 + K_2 \chi_i^2 + K_3 (r - r_0)^2 + K_4 \sin^2 \varphi_i + \sum_j w(r_{ij})].$$

Здесь  $K_i$  - силовые постоянные; первый член описывает деформацию С-С связи между фенильными кольцами в плоскости молекулы; второй - деформацию этой связи вне плоскости; третий - растяжение С-С связи; четвертый - "торсионную" деформацию; последний член - атом-атом потенциал вида "6-exp". Силовые постоянные для деформации С-С связи подбирались по наилучшему согласию с экспериментом. После решения динамической задачи были получены результаты, хорошо согласующиеся с расчетами по программе VENZ. Была рассчитана дисперсионная поверхность для поперечной акустической моды и получено, что провал, обусловленный взаимодействием с "торсионной" модой, сильно анизотропен. Результаты расчета качественно согласуются с нейтронными данными.

Приведены результаты расчетов динамики решетки кристалла 4,4'-дифтордифенила и экспериментов по дифракции и ННРН при 5 К, 77 К и 269 К [9]. Молекула 4,4'-дифтордифенила отличается от молекулы дифенила лишь тем, что два атома водорода, лежащие на длинной оси молекулы, замещены на два атома фтора. Элементарные ячейки обоих кристаллов - моноклинные, а пространственная группа -  $P2_1/a$ . Однако в 4,4'-дифтордифениле фазовый переход отсутствует. Проведенные дифракционные эксперименты также подтвердили отсутствие перехода. Расчеты динамики решетки позволили сделать вывод о том, что причиной отсутствия перехода является большая, по сравнению с дифенилом, масса молекулы 4,4'-дифтордифенила.

В четвертой главе рассмотрена микроскопическая модель несовершенного структурного фазового перехода в дифениле [10,11] и эксперименты по ННРН вблизи температуры фазового перехода [12].

В модели предположено, что температурная зависимость мягкой моды в кристалле обусловлена ангармоническими "торсионными" колебаниями молекулы дифенила. С учетом только "торсионной" внутренней моды потенциальная энергия кристалла записана в виде

$$U(Q_{ekt}) = \frac{1}{2} \sum_{ek} v_t^2 Q_{ekt}^2 + \frac{\beta}{4} \sum_{ek} Q_{ekt}^4 + \frac{1}{2} \sum_{k\lambda k'\lambda'} \Phi_{\lambda\lambda'}^{kk'} (\vec{e} - \vec{e}') Q_{ek\lambda} Q_{ek'\lambda'}$$

Здесь  $v_t^2 \leq 0$  - затравочная неустойчивая частота "торсионных" колебаний;

$Q_{ekt}$  - нормальная координата этих колебаний;  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{kk'} (\vec{e} - \vec{e}')$  - силовая постоянная взаимодействия мод  $\lambda, \lambda'$  в  $\vec{e}, \vec{e}'$  элементарных ячейках для  $K, K'$  молекул, которая рассчитывается на основе модели атом-атом взаимодействия. С использованием псевдогармонического приближения и введением эффективной гармонической частоты

$$\omega_t^2 = -|v_t|^2 + 3\beta \langle Q_{ekt}^2 \rangle,$$

задача была сведена к уже решенной в третьей главе. На рис.3 показаны дисперсионные кривые для трансляционных решеточных мод с учетом их взаимодействия с "торсионной" внутренней модой для различных значений затравочной частоты  $\omega_t^2$ : 1)  $\omega_t^2 = 0$  (сплошная линия); 2)  $\omega_t^2 = -(35 \text{ см}^{-1})^2$  (штриховая линия); 3)  $\omega_t^2 = -(39,8 \text{ см}^{-1})^2$  (штрихпунктирная линия). Изменения  $\omega_t^2$  слабо сказываются на значениях частот в центре зоны Бриллюэна, а провал вблизи  $\vec{q}_c \approx (0, 0, 45, 0)$  резко увеличивается. Параметр  $\omega_t^2$  можно связать с температурой. На основе экспериментальных данных Кайо оценены параметры модели  $v_t^2$ ,  $\beta$  и на их основе определен вид потенциала для "торсионных" колебаний. На рис.4 показана экспериментальная (Кайо; квадраты) и теоретическая (двухмодовое приближение: сплошная линия; все внешние моды плюс "торсионная" мода: треугольники) температурная зависимость частоты мягкой моды.

На основе модели проведены расчеты функции плотности фононных состояний  $g(\nu)$  для температур вдали и около фазового перехода. Расчеты выявили сильное изменение  $g(\nu)$  при приближении к точке фазового перехода. Экспериментальные спектры ННРН, полученные для температур 77 К, 63 К, 53 К, 45 К и 38 К таких сильных изменений не обнаружили. Причиной расхождения результатов является приближенность модели атом-атом потенциалов и пренебрежение в расчетах затуханием колебаний.

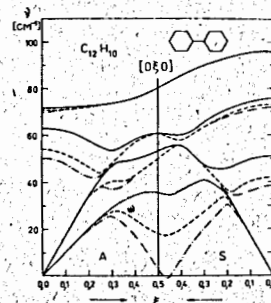


Рис.3. Дисперсионные кривые трансляционных решеточных мод и "торсионной" внутри-молекулярной моды для различных значений  $\omega_t^2$ .

$1/T \text{ Гц}^2$

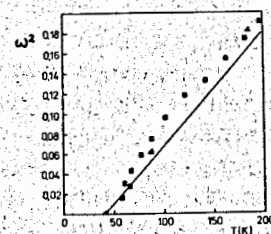


Рис.4. Сравнение экспериментальных данных с расчетом.

Анализ низкочастотной области спектров ННРН позволил обнаружить вклад мягкой моды в функцию плотности фононных состояний. Результат показан на рис.5. Вертикальными отрезками обозначена статистическая ошибка. Пунктирная линия отвечает закону Дебая.

В заключении изложены основные результаты работы, а в приложении дано краткое описание созданных программ обработки экспериментальных данных.

К основным результатам работы относятся:

- 1) Методические измерения на спектрометрах обратной геометрии КДСОГ-ГА и КДСОГ-М, на основе которых определены их основные параметры. Рассчитана функция разрешения спектрометров; правильность расчета проверена экспериментально. Создан комплекс программ обработки экспериментальных данных.
- 2) Определение структуры  $d_8$ -нафталина при 12 К. Показано, что параметры атом-атом потенциала Вильямса, полученные из термодинамических и структурных данных для определения класса молекулярных кристаллов при высоких ( $> 80$  К) температурах, хорошо описывают низкотемпературную структуру нафталина. На основе анализа задачи в гармоническом приближении для  $d_8$ -нафталина сделан вывод о том, что в пределах точности модели атом-атом потенциалов нет необходимости полного определения структуры кристалла при низкой температуре. Достаточно определить низкотемпературные параметры элементарной ячейки, а ориентацию молекулы в кристалле получать из условия минимума потенциальной энергии.
- 3) Измерения спектров ННРН в *n*-хлоранилине при 78 К и 300 К. Сравнение экспериментальных спектров с расчетом по модели атом-атом потенциалов показало, что эта модель хорошо описывает динамику решетки не только чистых углеводородов, но и других ароматических соединений, содержащих атомы азота и хлора.
- 4) Проведение экспериментов по ННРН в дифениле и модельных расчетов динамики решетки дифенила с учетом взаимодействия межмолекулярных и внутримолекулярных колебаний. Получено хорошее согласие результатов как по положению пиков функции плотности фононных состояний и их относительных интенсивностей, так и по ширине пиков, отвечающих внутренним модам.

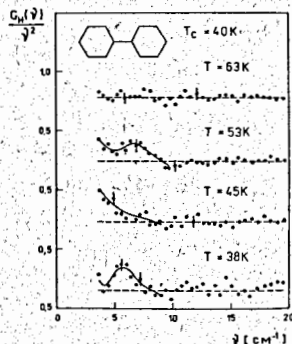


Рис.5. Низкочастотная часть функции плотности фононных состояний дифенила вблизи  $T_c$ .

5) Проведение экспериментов по дифракции нейтронов и ННРН в 4,4'-дифтордифениле для  $T = 5$  К, 80 К и 296 К. Подтверждено отсутствие фазового перехода в этом веществе. Причины отсутствия перехода объяснены на основе модельных расчетов.

6) Объяснение несоразмерного структурного фазового перехода в кристалле дифенила на основе микроскопической модели.

7) Проведение экспериментов по ННРН в дифениле при температурах около точки фазового перехода. Результаты проанализированы на основе модельных расчетов. Обнаружение в спектрах ННРН в дифениле мягкой фононной моды.

Основные исследования, использованные в диссертации, опубликованы в работах:

1. Belushkin A.V., Janik J.A., Janik J.M., Natkaniec I., Nawrocik W., Olejarczyk W., Otnes K., Zaleski T. Incoherent inelastic and quasielastic neutron scattering with simultaneous neutron diffraction control of phase transitions in  $Ni(NH_3)_6(NO_3)_2$ . Physica, 1983, v.122B, p.217-226.
2. Балука Г., Балушкин А.В., Брагин С.И., Залески Т., Ишмухаметов М.З., Натканец И., Олеярчик В., Павелчик Я. Спектрометр обратной геометрии КДСОГ-М на реакторе ИЕР-2. Дубна, 1984. (Сообщение/Объед. ин-т ядер. исслед.: PI3-84-242).
3. Natkaniec I., Belushkin A.V., Dyck W., Fuess H., Zeyen C.M.E. The structure of perdeuterionaphthalene  $C_{10}D_8$  at 12 K by neutron diffraction. Zeitschrift für Kristallographie, 1983, v.163, p.285-293.
4. Балушкин А.В., Васютыньски Т., Натканец И. Динамика кристалла дифенила с учетом низкочастотных внутримолекулярных колебаний. Дубна, 1980. 17 с. (Сообщение/Объед. ин-т ядер. исслед.: PI4-80-437).
5. Belushkin A.V., Natkaniec I., Wasiutynsky T. Lattice dynamics of solid biphenyl in the non-rigid molecule approximation: Proc. Ninth Molecular Crystal Symposium, Mittelberg, 1980, p.26-29.
6. Natkaniec I., Belushkin A.V., Wasiutynsky T. Calculation of phonon dynamics in solid biphenyl. Phys. Stat. Sol., 1981, v.105b, p.413-423.
7. Wasiutynsky T., Natkaniec I., Belushkin A.V. Dynamika sieci krystalicznej dwufenilu: Mat. Krystaly Molecularne 81, Gdansk, 1981, p.283-287.

8. Wasiutynsky T., Natkaniec I., Belushkin A.V. Lattice dynamics calculations for solid biphenyl in the high temperature phase. *J. de Phys.*, 1981, v.42, C6, p.599-601.
9. Belushkin A.V., Natkaniec I., Szczepanski W., Wasicki J. Wyznaczenie gestosci stanow fononowych 4,4'-dwohalogenodwufenyli metoda spektroskopii neutronowej. Krakow, 1983. s.8-10. (Raport/Inst. Fiz. Jadrowej: 1225/PS).
10. Белушкин А.В., Васютыньски Т., Натканец И., Плакида Н.М., Структурный фазовый переход в кристалле дифенила с мягкой внутримолекулярной модой. Дубна, 1982. - 8 стр. (Сообщение/Объед. ин-т ядерн. исслед.: PI7-82-548).
11. Plakida N.M., Belushkin A.V., Natkaniec I., Wasiutynsky T. The internal soft - mode phase transition in solid biphenyl. *Phys. Stat. Sol.*, 1983, v.118b, p.129-133.
12. Belushkin A.V., Natkaniec I., Wasicki J., Zaleski T. Badanie gestosci stanow fononowych w zakresie temperatur strukturalnego przejscia fazowego w krysztalie dwufenyli. Krakow, 1983. s.5-7. (Raport/Inst. Fiz. Jadrowej: 1225/PS).

Рукопись поступила в издательский отдел  
22 мая 1984 года.