

**сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна**

P14-84-414

А.В.Белушкин, В.К.Долганов,<sup>1</sup> Т.Залески,  
В.Навроцик,<sup>2</sup> И.Натканец, Е.Ф.Шека<sup>1</sup>

**РАССЕЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ  
В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ МББА И ЭББА**

---

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела АН СССР, Москва

<sup>2</sup> Университет им.А.Мицкевича, Познань, ПНР

**1984**

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование физических свойств аморфных твердых тел /аморфиков/ к настоящему времени стало одной из главных задач физики твердого тела. До последнего времени главными объектами этих исследований были неорганические материалы. Среди них наиболее изучены аморфные металлы и полупроводники, вызвавшие интерес в связи с большими перспективами практического использования. Результаты этих исследований показали, что аморфики при низких температурах обладают рядом универсальных свойств, отличающих их от кристаллов<sup>/1/</sup>. Было сделано большое число попыток объяснить это обстоятельство /см., например, последние обзоры в<sup>/2/</sup>/. Однако и в настоящее время эта проблема по-прежнему существует. С этой точки зрения представляет интерес исследование нового типа аморфиков - аморфиков с молекулярной структурой, исследования которых были начаты в последние годы<sup>/3-7/</sup>. Было показано, что молекулярные вещества, состоящие из длинных молекул, легко аморфизуются при охлаждении изотропной жидкости или жидкокристаллической мезофазы /ЖК/ со скоростью  $\approx 1$  град/с. Образующиеся молекулярные аморфики /МА/ гомогенны по составу, сохраняют остаточную анизотропию, обусловленную в случае образования из ЖК анизотропией ее структуры. Имея несомненную связь с ЖК, с одной стороны, и с молекулярным кристаллом\*, с другой, МА представляют собой интересный объект исследований, дающий новую возможность исследования аморфного состояния твердого тела. В настоящей работе проведено исследование плотности колебательных состояний двух наиболее широко изученных мезогенов: МББА /п - метоксibenзилден- п' -н-бутиланилин/ и ЗББА /п -этоксibenзилден-п' -н-бутиланилин/.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые вещества помещались в гелиевый криостат в алюминиевой кассете размером 160x180x1 мм. Образец нагревался до температуры перехода в ЖК и охлаждался со скоростью  $\sim 50$  град/мин. При этом происходила полная аморфизация вещества.

---

\*Точнее, с набором полиморфных кристаллических состояний, так как мезогенные вещества характеризуются богатым полиморфизмом.

В процессе отогрева аморфный МББА претерпевает ряд структурно-релаксационных и полиморфных превращений /детальное исследование этих превращений в МББА приведено в работах<sup>/7-8/</sup>. Последовательность полиморфных фаз, образующихся при нагреве МА, составляет ветвь "аномальных" полиморфных превращений в твердом теле<sup>/8/</sup>. Аномальный характер этих превращений связан с тем, что в отличие от обычных полиморфных фаз каждая следующая по температуре фаза обладает меньшей энергией решетки, чем предыдущая. Это означает однонаправленность фазовых переходов: они происходят только при повышении температуры. В области температур ниже температуры образования фаза оказывается устойчивой вплоть до очень низких температур. Вследствие этого указанные фазы МББА были охлаждены и исследованы при низких температурах<sup>/8/</sup>. В качестве кристаллической модификации в МББА нами была исследована наиболее высокотемпературная фаза на пути постепенного превращения при нагреве МА /нагрев МА до 283 К - фаза С4/. Для ЭББА подобные исследования такого рода, как для МББА, не проводились. В качестве кристаллической модификации ЭББА была исследована фаза, получающаяся при отогреве до комнатной температуры быстрозамороженного ЭББА.

Измерения рассеяния нейтронов были проведены с помощью спектрометра обратной геометрии КДСОГ на реакторе ИБР-30<sup>/9/</sup> по методу времени пролета. Одновременно измерялись спектр дифракции в геометрии на прохождение и спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтронов /ННРН/ в геометрии на отражение для углов рассеяния 80, 100, 120 и 140°. Измерения дифракции были предприняты с целью контроля фазового состояния образца. Дифрактограммы регистрировались при угле рассеяния  $2\theta = 43,4^\circ$ , нормировались на время измерений и на спектр падающих нейтронов. Из спектра ННРН был вычтен фон пустого криостата и кассеты образца. Среднее время измерения одного спектра ННРН составило около 40 ч. Спектры ННРН, полученные при рассеянии на разные углы, складывались для улучшения статистики. В общем случае такая процедура некорректна вследствие угловой зависимости распределения интенсивности в спектре ННРН<sup>/10/</sup>. Однако в большей степени это относится к высоким температурам и области больших переданных энергий. В дальнейшем нас будет интересовать низкочастотная область спектра, где погрешности, связанные с суммированием, не столь велики<sup>/10/</sup>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**МББА.** На рис.1 приведены спектры ННРН аморфной и кристаллической С4 фаз при двух температурах. Там же приведен спектр ЖК при 300 К. На рис.2 показаны регистрируемые одновременно дифрактограммы. Спектр А соответствует кристаллической фазе. Дифрактограмма этой фазы совпадает с данными, полученными на стационарном реакторе<sup>/8/</sup>. Спектр Б одновременно соответствует

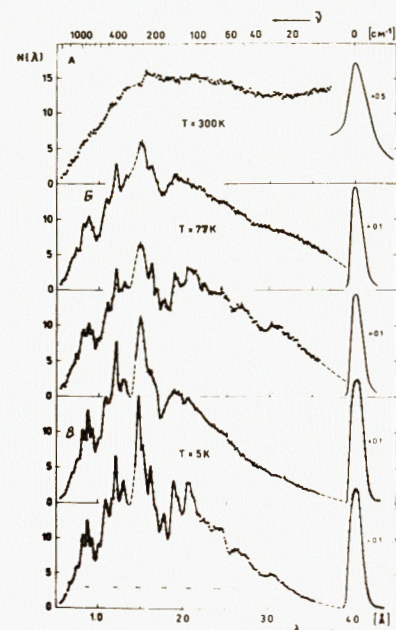
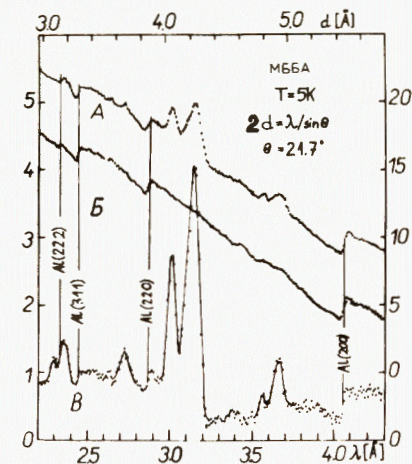


Рис.1. Спектры ННРН в МББА. А - нематическая ЖК фаза, Б - кристаллическая С4 фаза /внизу/ и аморфная фаза /вверху/,  $T = 77$  К, В - то же, что и Б,  $T = 5$  К.

Рис.2. Спектры дифракции в МББА,  $T = 5$  К. А - кристаллическая фаза, Б - нематическая ЖК /и аморфная/ фаза, В - разность спектров А и Б.



ЖК и аморфной фазе. Как известно<sup>/3,8/</sup>, дифрактограммы этих фаз представляют собой похожие широкие бесструктурные кривые, максимумы которых несколько сдвинуты относительно друг друга. Большой фон некогерентного рассеяния в нашем случае не позволил зарегистрировать пик дифракции в этих фазах. Однако в данном случае не преследовалась цель изучения уже известной картины дифракции в жидкокристаллической мезофазе и аморфном МББА. Дифрактограммы регистрировались лишь для контроля фаз, и спектр Б использовался для вычитания фона некогерентного рассеяния. Как показывает разностный спектр В на рис.2, идентификация фаз оказывается вполне надежной. На рисунке приведена характерная область длин волн, где нет дифракционных пиков, обусловленных материалом криостата. Скачки, отмеченные структурными индексами алюминия, обусловлены фильтрацией нейтронного пучка при прохождении заглушек нейтронновода и стенок криостата.

**ЭББА.** Спектры ННРН кристаллической и быстрозамороженной фаз ЭББА при разных температурах приведены на рис.3. Спектр дифракции показан на рис.4. Как видно из рис.4, разница в спектрах

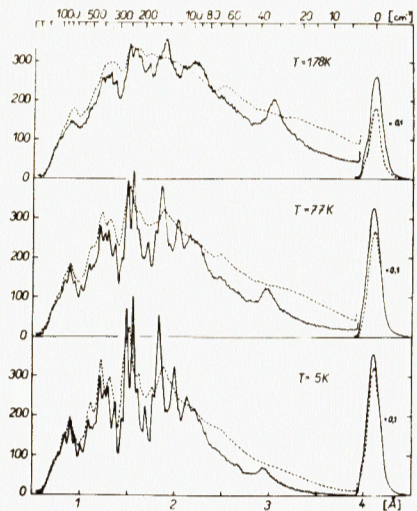
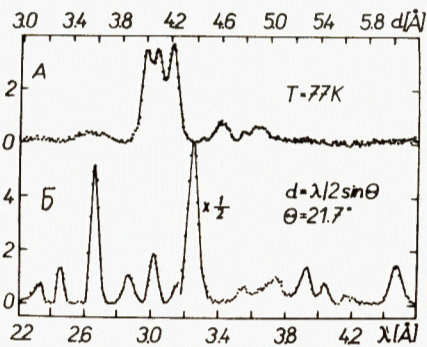


Рис.3. Спектры ННРН в ЭББА для температур 5, 77, 178 К. Сплошные линии – спектры кристаллической фазы, пунктирные линии – спектры быстрозамороженного образца.

Рис.4. Спектры дифракции в ЭББА,  $T = 77$  К. А – быстрозамороженное состояние, Б – кристаллическая фаза.



дифракции велика. Неожиданным оказалось наличие структуры на дифракционном пике быстрозамороженного образца. Неожиданной эта структура является по отношению к МББА /см. рис.2/. Сам факт структуры пиков аморфных веществ хорошо известен. Различие структур дифрактограмм МББА и ЭББА свидетельствует о различии ближнего порядка в этих веществах, имеющих, как предполагалось до сих пор, близкие по свойствам нематические фазы. Динамика быстрозамороженного образца ЭББА /рис.3/ аналогична динамике аморфного МББА, однако дифрактограммы у них различаются.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный анализ спектров ННРН, представленных на рис.1 и рис.3, показывает, что в обоих случаях изменения в спектрах аналогичны. Спектры МА более размыты и более интенсивны в низкочастотной области. Из сопоставления спектров для МББА следует, что при обеих температурах различия в спектрах МА и кристаллической фазы проявляются в области до  $300 \text{ см}^{-1}$ . В более высокочастотной области представленных спектров различия менее заметны. В отличие от МББА в спектрах ЭББА при всех температурах наблюдается хорошо выраженное отличие спектров двух фаз во всем интервале переданных энергий. Поскольку область высоких энергий относится к внутримолекулярным колебаниям, то различие спектров

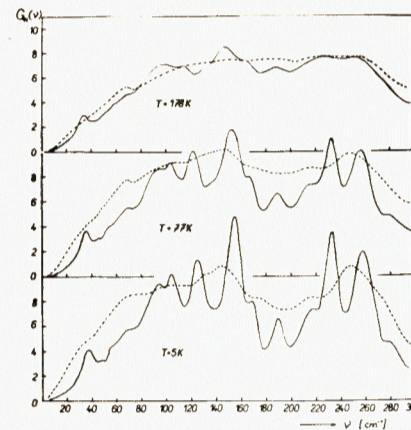
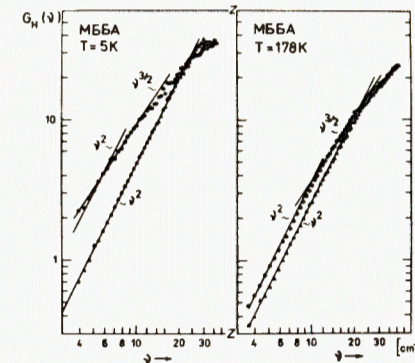


Рис.6. Низкочастотная часть функции  $G_H(\nu)$  МББА в шкале  $\lg-\lg$ . Треугольники – кристаллическая С4 фаза, кружки – аморфная фаза.

Рис.5. Взвешенная плотность колебательных состояний  $G_H(\nu)$  ЭББА. Обозначения соответствуют рис.3.



в этой области свидетельствует о разной молекулярной структуре вещества в этих фазах. В большей степени это относится к ЭББА.

Наиболее интересным является получение плотности колебательных состояний изученных твердых фаз. Для экспериментальных спектров, полученных с помощью КДСОГ, известно<sup>/10/</sup>, что спектры ННРН в области от 0 до  $\leq 300 \text{ см}^{-1}$  можно считать однофононными даже при сравнительно высоких температурах. Известно также, что в этой области функция разрешения спектрометра слабо искажает спектр<sup>/10/</sup>, структура которого определяется, в основном, видом функции взвешенной плотности колебательных состояний  $G_H$ . Основываясь на этом обстоятельстве,  $G_H$  определялась по формуле однофононного рассеяния. Полученные таким образом  $G_H$  для МББА приведены в работе<sup>/6/</sup>, а для ЭББА представлены на рис.5. Для обоих веществ наблюдается значительное размытие  $G_H$  для фаз, полученных при быстром охлаждении, и увеличение  $G_H$  в области малых частот.

Более детальное поведение  $G_H$  в этой области при двух температурах представлено на рис.6 и рис.7 в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что в обоих случаях функции  $G_H$  кристаллов МББА и ЭББА вплоть до  $25 \text{ см}^{-1}$  хорошо следуют закону Дебая. Для аморфного МББА при 5 К такая зависимость нарушается. При 77 К и 178 К экспериментальные кривые для МА и кристаллов несколько сближаются. Следует отметить, что контроль по дифрактограммам при этих температурах показал, что вещество находится в аморфном состоянии. Функция плотности колебательных состояний в МА при низких температурах описывается зависимостью  $\nu^{3/2} \div \nu^{4/3}$  в ин-

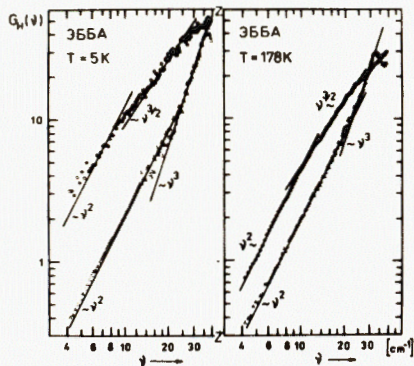


Рис.7. Низкочастотная часть функции  $G_H(\nu)$  ЭББА в шкале  $\lg-\lg$ . Треугольники - кристаллическая фаза, полученная при отогреве, кружки - быстрозамороженный образец.

тервале частот 10-25  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичное поведение наблюдается для быстрозамороженного образца ЭББА.

Недебаевское поведение плотности колебательных состояний

в аморфных фазах впервые наблюдалось для сплава  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}^{11/12}$  ( $g(\nu) \sim \nu^{4/3}$ ), а затем в аморфном  $\text{Se}^{12/13}$  ( $g(\nu) \sim \nu^{3/2}$ ). В первом случае такое поведение  $g(\nu)$  связывалось с туннельными состояниями  $^{12/13}$ . Во втором случае (Se) было предположено, что отклонение от дебаевского поведения  $g(\nu)$  связано, возможно, с цепочечной структурой фазы. Известно, что плотность колебательных состояний полимеров с цепочечной структурой зависит от частоты как  $\nu^{3/2}$   $^{13/}$ . Возможно, что в исследованных нами случаях оба эффекта могут быть существенны. Наблюдаемые фоновые спектры МББА и ЭББА были использованы для оценки поведения теплоемкости. Расчет теплоемкости проводился по известной формуле

$$C_V(T) \sim R \int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) e^{\nu/T} \left( \frac{\nu/T}{e^{\nu/T} - 1} \right)^2 d\nu,$$

где  $T$  - температура в энергетических единицах,  $g(\nu)$  - плотность фоновых состояний. Так как для области  $T < 100$  К основной вклад в теплоемкость вносят частоты  $\nu \lesssim 140$   $\text{см}^{-1}$ , где различие  $g(\nu)$  и  $G_H(\nu)$  не должно быть велико, в расчете использована экспериментальная функция  $G_H(\nu)$ . На рис.8 показаны результаты расчета  $C_V(T)$  в относительных единицах, а на рис.9 - функция  $C_V/T^3$ . Рассчитанная теплоемкость кристаллической фазы до  $T \sim 20$  К близка к  $T^3$  с точностью до погрешностей определения плотности колебательных состояний. В случае быстрозамороженного образца при низких температурах значение  $C_V/T^3$  значительно превосходит значение для кристаллической фазы и быстро падает с ростом температуры. Такое поведение функции  $C_V/T^3$  характерно для аморфных веществ  $^{14/}$ . Результаты расчета теплоемкости МББА не приведены, так как они качественно идентичны результатам для ЭББА.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной серии экспериментов по ННРН исследованы частотная зависимость плотности колебательных состояний различ-

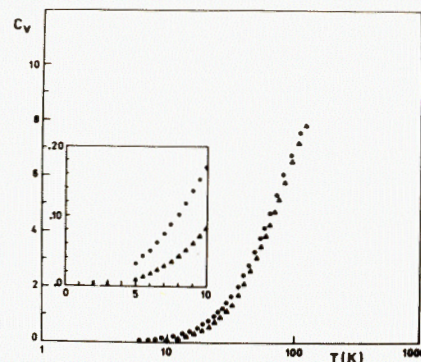
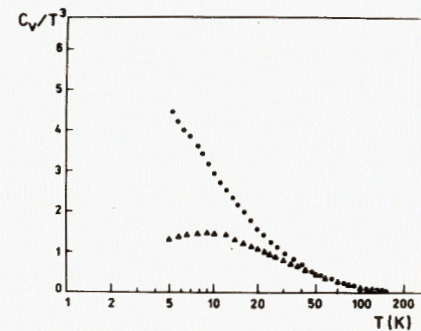


Рис.9. Рассчитанная функция  $C_V/T^3$  ЭББА. Обозначения соответствуют рис.7.

Рис.8. Расчет теплоемкости ЭББА для кристалла /треугольники/ и фазы быстрозамороженного образца /кружки/. Данные  $C_V(T)$  приведены в относительных единицах.



ных фаз МББА и ЭББА при трех температурах. Идентификация фаз контролировалась путем одновременной регистрации дифрактограмм этих образцов. В результате исследований установлено, что для обоих веществ плотность состояний в низкочастотной области в твердых фазах, полученных при быстром охлаждении, более размыта, чем в кристалле. В области высоких частот такое же заметное размытие наблюдается для ЭББА. Это позволяет судить о разной молекулярной конформации в этом веществе в двух исследованных твердых фазах. Для обоих веществ в твердых фазах, полученных при быстром охлаждении, наблюдается недебаевское поведение зависимости плотности колебательных состояний в области низких частот при температурах 5 и 77 К. При 178 К зависимость  $G_H(\nu)$  в области до 12  $\text{см}^{-1}$  становится дебаевской, в то время как вещество продолжает оставаться аморфным.

На основании данных по низкотемпературным плотностям колебательных состояний рассчитано температурное поведение теплоемкости  $C_V$  в области низких температур.

Недебаевское поведение плотности колебательных состояний и аномальное поведение теплоемкости показывают, что свойства исследованных МА аналогичны свойствам других, хорошо изученных аморфных материалов.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность академику И.М.Франку, проявлявшему всегда большой интерес к проведенным экспериментам и способствовавшему их выполнению. За помощь в проведении экспериментов и обработке экспериментальных данных мы также благодарны С.И.Брагину, В.Олеярчику и С.Олеярчик.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Dransfeld K. In: Defects in Insulating Crystals. (Ed. by V.M.Tuchkevich and K.K.Schwarz). "Zinatne" Pub.House, Riga; Springer-Verlag, Heidelberg- New York, 1981, p.56.
2. Phillips W.A. In: Amorphous Solids. (Ed. by W.A.Phillips). Springer-Verlag, Heidelberg, 1981, p.1-4.
3. Dolganov V.K. et al. Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1981, 64, p.115.
4. Dolganov V.K. et al. phys.stat.sol., 1983, 63a, p.265.
5. Белушкин А.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, с.497-500.
6. Belushkin A.V. et al. J.de Phys., 1981, 42, p.C6-34.
7. Долганов В.К., Новомлинский Л.А., Шмытько И.М. ФТТ, 1982, 24, с.2605.
8. Белушкин А.В. и др. Тезисы 5 Международной конференции социалистических стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983. Изд-во АН СССР, М., 1983, с.77.
9. Parlinski K. et al. In: Research Applications of Nuclear Pulsed Systems. IAEA, 1967, p.179.
10. Колесников А.И., Боженков Э.Л., Шека Е.Ф. ЖЭТФ, 1983, 84, с.2180.
11. Suck J.B. et al. J.Phys.C: Solid State Physics, 1980, 13, p.L167-72.
12. Gompf F. J.Phys.Chem.Sol., 1981, 42, p.539-544.
13. Genensky S.M., Newell G.F. J.Chem.Phys., 1957, 26, p.486.
14. Ackerman D.A. et al. Phys.Rev.B, 1981, 23, p.3886.

Рукопись поступила в издательский отдел  
15 июня 1984 года.

Белушкин А.В. и др.

P14-84-414

Рассеяние тепловых нейтронов в твердых фазах МББА и ЭББА

Проведены измерения дифракции и неупругого некогерентного рассеяния /ННРН/ на образцах жидких кристаллов МББА и ЭББА. Исследованы нематическая, стеклообразная и стабильная кристаллическая фазы этих веществ. Спектры дифракции и ННРН измерены одновременно с помощью спектрометра КДСОГ на реакторе ИБР-30. Дифракционные спектры использовались для контроля фазового состояния образцов. Из экспериментальных спектров ННРН получены взвешенные плотности фононных состояний и рассчитаны теплоемкости. Обсуждены причины различия этих характеристик для стеклообразной и стабильной кристаллической фаз.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Belushkin A.V. et al.

P14-84-414

Thermal Neutron Scattering in MBBA and EBBA Solid Phases

The diffraction and inelastic incoherent neutron scattering (IINS) measurements were performed on the liquid crystal samples of MBBA and EBBA. The nematic, glasslike and stable crystal phases were investigated. The diffraction and IINS spectra were measured simultaneously on the KDSOG spectrometer at the IBR-30 reactor. The diffraction spectra were used to control the phase situation at the sample. From the experimental IINS results the weighted phonon densities of states are obtained and specific heat is calculated. The difference of these characteristics for glasslike and stable crystal phases is discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984