

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЧЕНЬ ХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ С БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ ТИПА ПОЛИСТИРОЛ – ПОЛИБУТАДИЕН – ПОЛИСТИРОЛ

*А.В.Антонов, В.И.Герасимов¹⁾, А.И.Исаков, С.П.Кузнецов,
И.В.Мешков, А.Д.Перекрестенко, С.Г.Тарасов²⁾*

На спектрометре очень холодных нейтронов (ОХН)¹ исследованы зависимости полных сечений взаимодействия от длины волны ОХН ($\Sigma_{\text{п}}(\lambda)$) с блок-сополимером типа полистирол – полибутадиен – полистирол при комнатной температуре и 99 К.

1) Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова.

2) Физико-химический научно-исследовательский институт им. Л.Я.Карпова.

Известно, что блок-сополимеры, жидкие кристаллы и ряд биологических объектов могут обладать упорядоченной надмолекулярной структурой²⁻⁴ с периодом, соответствующим длине волны ОХН ($2 \text{ нм} < \lambda < 80 \text{ нм}$). Однако, несмотря на такое интересное свойство, в литературе к настоящему времени не приведены какие-либо экспериментальные результаты по взаимодействию ОХН с ними.

Данная работа посвящена исследованию зависимостей полных макроскопических сечений $\Sigma_{\text{п}}(\lambda)$ взаимодействия ОХН с блок-сополимером ДСТ-30 типа полистирол — полибутадиен — полистирол с молекулярной массой $M \sim 8 \cdot 10^4$ и весовым содержанием связанного стирола 28,3%. Измерение зависимостей $\Sigma_{\text{п}}(\lambda)$ осуществлялось на спектрометре ОХН в диапазоне длин волн $4 < \lambda < 91 \text{ нм}$ с разрешением $\delta\lambda/\lambda \cong 8\%$ по пропусканию пучка нейтронов через образец, находящийся при комнатной температуре ($T = 293 \text{ К}$) и охлажденный с помощью криостата¹ до $T = 99 \text{ К}$. В качестве образцов использовались пленки толщиной 90 мкм, полученные медленным испарением бензольного раствора полимера с поверхности ртути при последующей сушке. Согласно⁵ в таких пленках имеются кристаллиты с упорядоченной надмолекулярной структурой, соответствующей гексагональной упаковке длинных полистирольных цилиндров с максимальным межплоскостным расстоянием $d_{\text{макс}} = 22 \text{ нм}$ в полибутадиеновой матрице. Из анализа возможных процессов взаимодействия ОХН с подобными образцами следует, что определяющими полные сечения являются следующие процессы: ядерный захват нейтронов и их неупругое рассеяние, обусловленное динамикой исследуемой системы, зависимости сечений которых (соответственно $\Sigma_3(\lambda)$, $\Sigma_{\text{н.у.}}(\lambda)$) подчиняются закону $\sim \lambda$; упругое некогерентное рассеяние нейтронов на связанном ядре (в основном на водороде), сечение ($\Sigma_{\text{у.н.}}$) которого не зависит от λ ; упругое когерентное рассеяние нейтронов на упорядоченной надмолекулярной структуре, удовлетворяющее условию Брэгга — Вульфа $n\lambda = 2d \sin \theta$ (где n — порядок отражения, λ — длина волны нейтронов, d — межплоскостное расстояние, θ — угол скольжения) и, наконец, упругое некогерентное рассеяние нейтронов на неупорядоченных областях флуктуаций плотности (неоднородностях) размером $\sim \lambda$. Сечения двух последних процессов (соответственно $\Sigma_{\text{у.к.}}(\lambda)$, $\Sigma_{\text{у.н.}}^{\Phi}(\lambda)$)⁶ зависят от λ более сложным образом, чем $\Sigma_3(\lambda)$ и $\Sigma_{\text{н.у.}}(\lambda)$. Таким образом, полные сечения можно представить в виде суммы

$$\Sigma_{\text{п}}(\lambda) = \Sigma_3(\lambda) + \Sigma_{\text{н.у.}}(\lambda) + \Sigma_{\text{у.н.}} + \Sigma_{\text{у.к.}}(\lambda) + \Sigma_{\text{у.н.}}^{\Phi}(\lambda).$$

Результаты проведенных измерений представлены на рис. 1. При расчете полных сечений учитывались поправки на преломление нейтронной волны в веществе и ее многократное отражение от границ образца⁷. Характерными особенностями полученных зависимостей $\Sigma_{\text{п}}(\lambda)$ является сильное отклонение от закона $\sim \lambda$ в сторону увеличения сечений для нейтронов с $\lambda \gtrsim 7 \text{ нм}$ (при меньших длинах волн из-за существенного вклада от $\Sigma_{\text{у.н.}} = 462 \text{ м}^{-1}$ кривые заметно выполаживаются) и наличие "брэгговского срыва" для нейтронов, длины волн которых превышают $\lambda_{\text{гр}} = 46 \text{ нм}$ в случае комнатной температуры образца и 42 нм при температуре образца $T = 99 \text{ К}$, свидетельствующего о том, что наблюдаемое отклонение в значительной мере определяется упругим когерентным рассеянием нейтронов на упорядоченной надмолекулярной структуре. Сдвиг положения срыва, регулярно наблюдавшийся при понижении температуры образца, вызван, по-видимому, сжатием надмолекулярной структуры главным образом за счет стеклования полибутадиеновой матрицы, происходящего при температуре $T_{\text{ст}} = 180 \text{ К}$. По границе "срыва" легко оценить $d_{\text{макс}} = \lambda_{\text{гр}}/2$, которое в случае образца при $T = 293 \text{ К}$ оказалось равным 23 нм, а при $T = 99 \text{ К}$ соответствует 21 нм. Значение $d_{\text{макс}}$ (293 К) совпадает с величиной $d_{\text{макс}}$, определенной из малоугловых рентгенограмм тех же образцов при комнатной температуре, а также с ранее приведенной⁵. Вместе с тем отсутствие в зависимостях $\Sigma_{\text{п}}(\lambda)$ пиков, связанных с высшими порядками отражений, указывает на "поликристалличность" образца, которая была также обнаружена при рентгеноструктурном анализе.

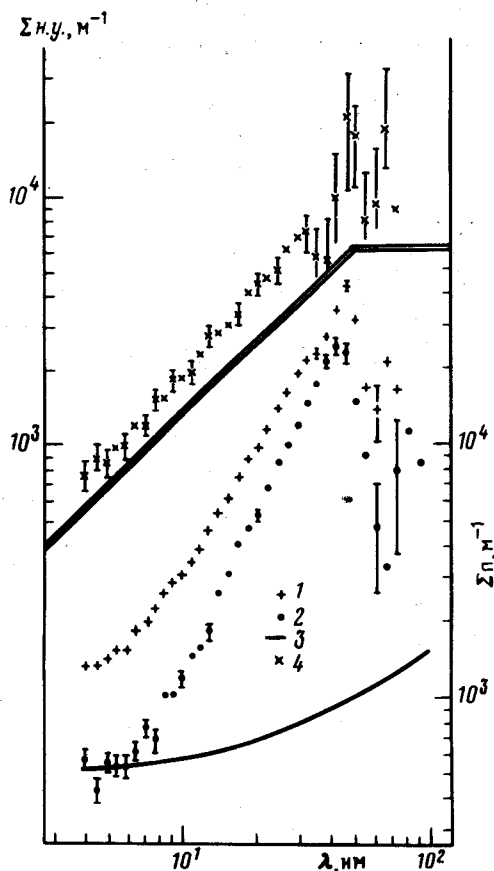


Рис. 1

Из сравнения, представленных на рис. 2, спектров нейтронов, измеренных без образца и после прохождения через охлажденный образец, видно, что исследованные пленки блок-полимера ДСТ-30 могут служить в качестве фильтра нейтронов с $\lambda > 45$ нм. Следует отметить, использование дейтерированного аналога ДСТ-30 позволило бы значительно увеличить светосилу такого фильтра.

Существенная температурная разница в полных сечениях, удовлетворяющая, как видно из рис. 1, закону $\Sigma_{н.у.}(\lambda) \sim \lambda$, характеризует неупругое рассеяние нейтронов на тепловых колебаниях исследуемой системы. При этом, совпадение на участке $\lambda \lesssim 6$ нм зависимости $\Sigma_{п}(\lambda)$, соответствующей охлажденному образцу, в пределах точности измерений с зависимостью $\Sigma_3(\lambda) + \Sigma_{у.н.}$, полученной расчетным путем, указывает на то, что понижением температуры образца до 99 К удалось в основном подавить эти колебания. Наблюдаемое несовпадение кривых на участке $\lambda > \lambda_{гр}$ можно объяснить наличием упругого некогерентного рассеяния нейтронов на неупорядоченных неоднородностях (дефекты структуры, поры, инородные включения и др.) во всем измеренном диапазоне длин волн.

Как видно из изложенного, исследование зависимостей полных сечений взаимодействия ОХН является существенно информативным методом при изучении структуры и динамики веществ, обладающих упорядоченной надмолекулярной структурой. Вместе с тем "выращивание" образцов достаточно большой площади с упорядоченной надмолекулярной структурой, подобных монокристаллу, позволило бы создать такие уникальные устройства, как монокроматоры ОХН, что значительно расширило бы возможности эксперимента в изучении конденсированного состояния вещества.

Литература

1. Антонов А.В., Исаков А.И., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Тихомиров А.А. Краткие сообщения по физике ФИАН, 1977, 10, 10.

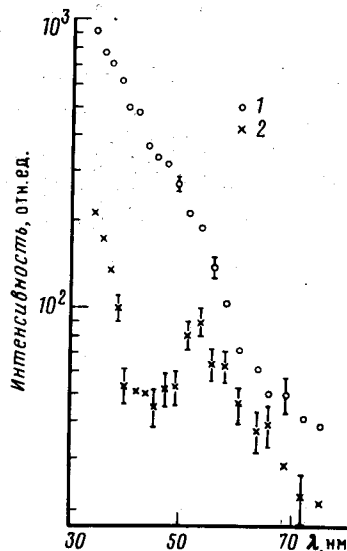


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости сечений взаимодействия ОХН с блок-сополимером ДСТ-30: 1 - $\Sigma_{п}(\lambda)$ соответствующая образцу при $T = 293$ К; 2 - $\Sigma_{п}(\lambda)$ - при $T = 99$ К; 3 - $\Sigma_3(\lambda) + \Sigma_{у.н.}$; 4 - $\Sigma_{н.у.}(\lambda)$

Рис. 2. Спектры нейтронов: 1 - измеренные без образца; 2 - после прохождения через образец при $T = 99$ К

2. *Ношей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры, М.: Мир, 1980.
3. *Браун Г., Уолкен Дж.* Жидкие кристаллы и биологические структуры, М.: Мир, 1982.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах, под редакцией Блюмштейна А., М.: Мир, 1981.
5. *Тарасов С.Г., Цванкин Д.Я., Годовский Ю.К.* Высокомолекулярные соединения, 1978, **XXA**, 1534.
6. *Антонов А.В., Исаков А.И., Кузнецов С.П., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Шелагин А.В.* Физика твердого тела, 1984, 26, 1585.
7. *Антонов А.В., Исаков А.И., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Тихомиров А.А.* Краткие сообщения по физике ФИАН, 1978, 11, 13.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 февраля 1985 г.
