

# Проявление квантовой статистики в колебательной динамике кристаллов полиэтилена

© А.И. Слуцкер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Московский государственный текстильный университет,  
119991 Москва, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2001 г.  
В окончательной редакции 7 декабря 2001 г.)

Для крупных кристаллитов ( $100 \times 60 \times 60$  nm) полиэтилена (ПЭ) в области 5–380 К методом рентгеновской дифракции измерены температурные зависимости поперечного (относительно осей цепных молекул) расширения ( $\varepsilon_{\perp}(T)$ ) и продольного сокращения ( $\varepsilon_{\parallel}(T)$ ), а методом рамановской спектроскопии — температурная зависимость растяжения скелета молекул ( $\varepsilon_c(T)$ ). Установлены единообразные характерные нелинейные зависимости  $\varepsilon_{\perp}(T)$ ,  $\varepsilon_{\parallel}(T)$  и  $\varepsilon_c(T)$ . Их анализ привел к заключению о том, что нелинейность вызвана квантовой статистикой поперечных колебаний. Оценены значения нулевой (при  $T = 0$ ) энергии и амплитуды поперечных (крутильных и деформационных) колебаний и соответствующие им нулевые значения  $\varepsilon_{\parallel}(0)$  и  $\varepsilon_c(0)$ . Выявлен значительный вклад нулевых составляющих в динамику кристалла ПЭ вплоть до температуры его плавления ( $\sim 400$  К).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-33064а).

Квантовые закономерности колебательной динамики характерны для всех твердых тел. Они заключаются в наличии нулевых колебаний (при  $T = 0$ ), специфических температурных зависимостях энергии колебаний, теплоемкости, термического расширения и др.

Свойства полимерных кристаллов, построенных из распрямленных цепных молекул, резко отличаются от свойств кристаллов „обычных“ низкомолекулярных веществ. Высокая продольная жесткость скелета молекул при сравнительно низкой поперечной и слабое межмолекулярное взаимодействие приводят к ряду особенностей как молекулярной динамики, так и вызываемых ею эффектов. Сюда входят: различие частот продольных и поперечных колебаний, отрицательное продольное (при положительном поперечном) термическое расширение решетки и др. [1].

Теоретическому анализу динамики полимерных решеток посвящено большое число работ [1–4]. Детальных экспериментальных исследований, направленных на выяснение квантовых закономерностей в динамике полимерных кристаллов, сравнительно немного. В настоящей работе ставилась задача получить информацию о поведении решетки полимерного кристалла и макромолекул в нем, используя специальный (крупнокристаллический) объект, широкий диапазон изменения температуры (5–380 К) и применяя совместно методы рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии.

## 1. Объект исследований

Объектом выбран простейший кристаллизующийся полимер — полиэтилен (ПЭ), структура полимерной молекулы которого имеет вид  $\dots -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$

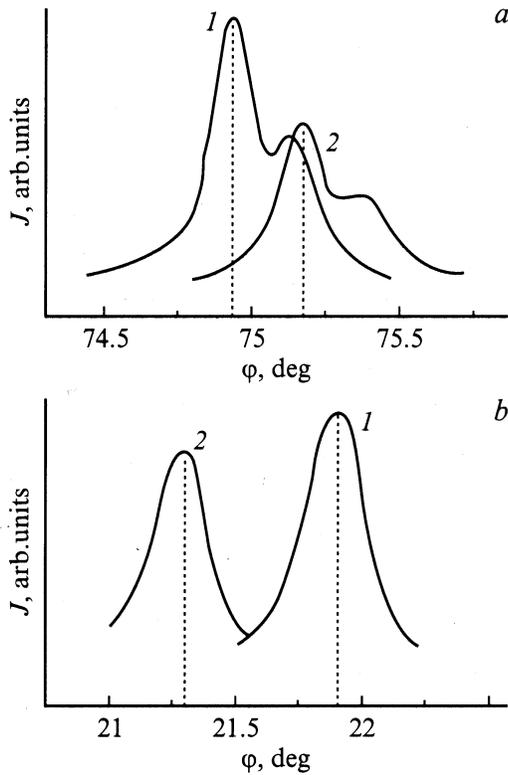
Исследования проводились на ориентированных образцах ПЭ. Они были получены при помощи отжига под высоким давлением предварительно ориентированных пластин.<sup>1</sup> Образцы имели высокую кристалличность: более 95%. Важными особенностями образцов являлись большие размеры кристаллитов и малая искаженность их решетки. Из рентгенодифракционных измерений следовало, что кристаллиты имели размеры вдоль осей молекул 90–100 nm, а в поперечном направлении 50–60 nm. Искажения в продольном и поперечном направлениях составляли:  $< 1 \cdot 10^{-4}$  и  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Перечисленные свойства кристаллической решетки оказались весьма удобными для однозначной интерпретации результатов исследований методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии.

## 2. Методы исследований

Рентгеновская дифракция (РД) под большими углами использовалась для измерений положения, интенсивности и ширины меридиональных и экваториальных рефлексов при температурах от 5 до 350 К. Измерения проводились на установках ДРОН-1 и ДРОН-3. Использовалось фильтрованное излучение  $\text{CuK}_{\alpha}$  и  $\text{MoK}_{\alpha}$  с длинами волн 0.154 и 0.071 nm соответственно. Инструментальная угловая ширина коллимации составляла  $2'$ .

Рамановская спектроскопия использовалась для определения смещения полосы  $1129 \text{ cm}^{-1}$  (при 293 К) при вариации температуры от 90 до 380 К. Спектры возбуждали аргоновым лазером  $16508 \text{ Ar}^{++}$  (линия 488 nm,

<sup>1</sup> Авторы благодарны сотруднику НИФХИ им. Л.Я. Карпова Ю.А. Зубову за предоставление образцов и полезные обсуждения.



**Рис. 1.** Меридиональный 002 (а) и экваториальный 110 (б) рентгеновские рефлексы ПЭ при 5 (1) и 350 К (2). Излучение  $\text{CuK}\alpha$ .

мощность в линии составляет 0.1 W) и записывали на спектрометре Рамалог-5. Спектральная ширина щели в области  $1090\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$  составляла  $1\text{ cm}^{-1}$  и не превышала  $\sim 0.25$  от полуширины полосы при 90 К. По этой причине искажение формы полосы за счет спектральной ширины щели не превышало 10%. Для минимизации динамических искажений скорость сканирования не превышала  $1\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ .

### 3. Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции

Измерено смещение меридионального (002) и экваториального (110) рефлексов при повышении температуры от 5 до 350 К с использованием для получения более надежных данных два порядка отражения.

Для демонстрации на рис. 1 приведены угловые контуры меридионального (002) и экваториального (110) рефлексов при двух температурах. Видно, что повышение температуры вызывает смещение рефлексов и уменьшение их интенсивности. Существенно, что рефлексы смещаются в разные стороны: меридиональный рефлекс — в сторону больших углов, а экваториальный — в сторону меньших. Подобное изменение положения и интенсивности рефлексов зарегистрировано и при других температурах для обоих видов излучения и двух порядков отражения.

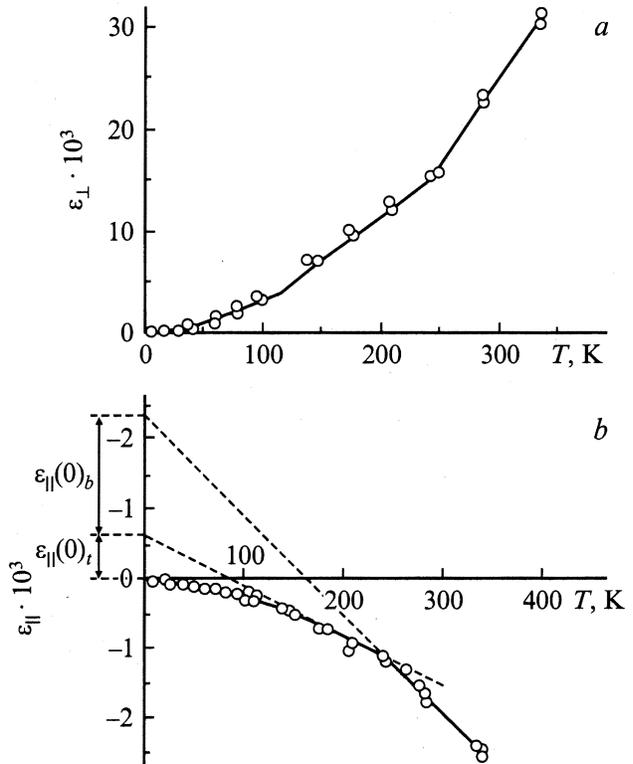
Зависимости углового положения рефлексов от температуры использованы для определения расширения кристаллической решетки ПЭ в продольном и поперечном направлениях. Расширение определялось на основе дифференцирования уравнения Брегга

$$\varepsilon(T) = \frac{\Delta d(T)}{d} = -\frac{\Delta\varphi_m(T)}{2\text{tg}\varphi_m/2}, \quad (1)$$

где  $d$  и  $\Delta d(T)$  — межплоскостное расстояние и его изменение, а  $\varphi_m$  и  $\Delta\varphi_m(T)$  — угловое положение рефлекса и его изменение при повышении температуры. Значение  $\Delta\varphi_m(T)$  отсчитывается от  $\varphi_m$  при  $T = 0$ . Это обстоятельство позволяет непосредственно измерять только тепловую составляющую расширения.

На рис. 2 приведены зависимости  $\varepsilon_{\parallel} \equiv \Delta d_{\parallel}(T)/d_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp} \equiv \Delta d_{\perp}(T)/d_{\perp}$ . Здесь межплоскостное расстояние  $d_{\parallel}$  в продольном направлении (т.е. вдоль осей молекул) является проекцией С–С-связи на направление оси молекулы ( $d_{\parallel} = 0.127\text{ nm}$  при 300 К), а  $d_{\perp}$  — расстояние между осями молекул по разным экваториальным направлениям (среднее значение  $d_{\perp} \sim 0.4\text{ nm}$  при 300 К).

Зависимости имеют разные знаки; если с повышением температуры в поперечном направлении кристаллическая решетка ПЭ расширяется, то в продольном она сокращается. Сокращение продольных размеров кристалла ПЭ означает, что проекция контурной длины ске-



**Рис. 2.** Температурная зависимость тепловой составляющей расширения решетки ПЭ в поперечном (а) и продольном (б) направлениях. На графиках сведены данные по двум порядкам отражения и для двух излучений.

лета макромолекул на кристаллографическое направление [002], т.е. осевая длина макромолекул уменьшается.

Отметим, что на рис. 2, *b* ордината вверх от нуля, но тоже с отрицательными значениями  $\varepsilon_{\parallel}$ , предназначена для оценки нулевых составляющих  $\varepsilon_{\parallel}$ .

Обе зависимости нелинейные: при низких температурах  $\varepsilon_{\perp}(T)$  и  $\varepsilon_{\parallel}(T)$  с ростом температуры изменяются слабо, а при высоких — начинают расти быстрее.

#### 4. Результаты, полученные при помощи рамановской спектроскопии

На рис. 3 показан рамановский спектр ПЭ в диапазоне  $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  при двух температурах — 90 и 300 К. Полоса регулярности  $1130\text{ cm}^{-1}$  приписана симметричным валентным С—С-колебаниям в последовательностях транс-изомеров длиной не менее 12 мономерных звеньев  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ , т.е.  $\sim 1.5\text{ nm}$  [5]. Поскольку исследуемые образцы имели степень кристалличности больше 95%

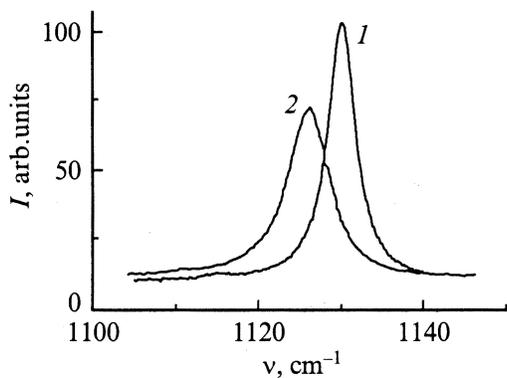


Рис. 3. Полоса  $1130\text{ cm}^{-1}$  в рамановском спектре ПЭ при 90 (1) и 293 К (2).

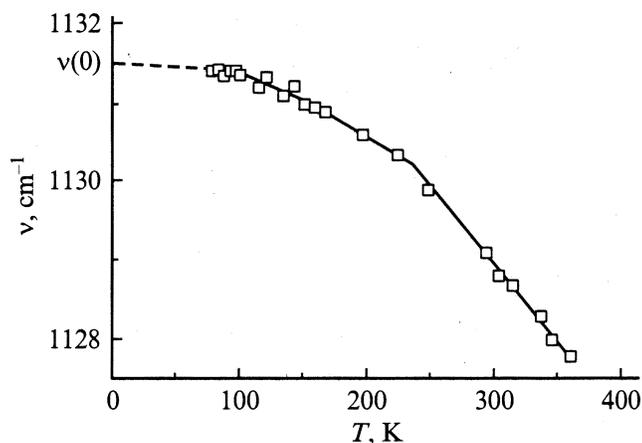


Рис. 4. Температурная зависимость частоты максимума полосы, приписанной валентным колебаниям С—С-связей углеродного скелета молекул ПЭ.

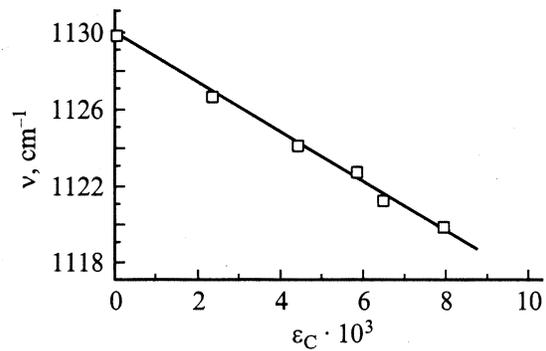


Рис. 5. Зависимость частоты валентных С—С-колебаний от растяжения углеродного скелета молекул ПЭ под нагрузкой.

и кристаллиты в них были слабо искажены, анализируемые участки молекул находились в кристаллах ПЭ.

Из рис. 3 видно, что повышение температуры вызывает смещение максимума полосы  $1130\text{ cm}^{-1}$  в сторону низких частот и увеличение ее полуширины.

Температурная зависимость  $\nu(T)$  частоты максимума полосы является нелинейной (рис. 4): при  $T \rightarrow 0$  наклон зависимости стремится к нулю, а при повышении температуры — растет. Это позволяет путем экстраполяции к  $T = 0$ , рассмотренным для  $\nu(T)$  в [6,7], определить значение  $\nu(0) = (1131.7 \pm 0.1)\text{ cm}^{-1}$ .

В работах [6,7] уменьшение частот полос регулярности при увеличении температуры объяснено растяжением скелета макромолекул (увеличением равновесных значений валентных углов ССС и длин валентных связей С—С в скелете макромолекул). Величина смещения частоты  $\Delta\nu$  связана с относительным тепловым изменением длины  $\varepsilon_C$  скелета уравнением

$$\Delta\nu \equiv \nu(T) - \nu(0) = -G\nu(0)\varepsilon_C, \quad (2)$$

где  $\nu(T)$  и  $\nu(0)$  — частоты колебаний при данной температуре  $T$  и при  $T \rightarrow 0\text{ K}$ .

Чтобы найти величину параметра Грюнайзена  $G$ , изучали смещение полосы  $1130\text{ cm}^{-1}$  и рентгеновского рефлекса 002 под действием одноосного растягивающего напряжения. Нагружение осуществлялось при помощи устройства, которое обеспечивало постоянство напряжения на образце в течение времени записи спектра и рентгеновской дифракции. Из смещения рефлекса вычисляли деформацию скелета макромолекул  $\varepsilon_C$  и сопоставляли с ней частоту полосы  $1130\text{ cm}^{-1}$ . Как видно из рис. 5, частота уменьшается пропорционально относительному удлинению скелета полимерной молекулы. Из наклона прямой нашли, что параметр Грюнайзена  $G$  для колебания  $1130\text{ cm}^{-1}$  равен 1.3.

Смещение частоты валентных С—С-колебаний под действием одноосного растягивающего напряжения теоретически и экспериментально изучено в [8–12]. Установлено, что частота уменьшается пропорционально

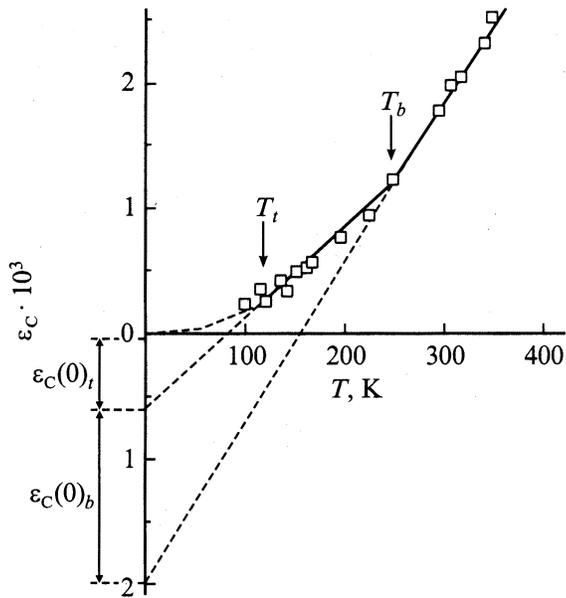


Рис. 6. Температурная зависимость тепловой составляющей растяжения углеродного скелета молекул ПЭ.

напряжению  $\sigma$

$$\Delta v(\sigma) = -\alpha\sigma = -\alpha E_C \varepsilon_C, \quad (3)$$

где  $E_C$  — модуль Юнга молекулы ПЭ. Анализ этих работ показал, что наиболее надежные значения  $\alpha$  составляют  $5.8-5.9 \text{ (cm} \cdot \text{GPa)}^{-1}$  [8,12]. Из сравнения выражений (2) и (3) следует, что параметр Грюнайзена  $G$  связан с коэффициентом  $\alpha$  следующим образом:

$$G = \frac{\alpha E_C}{v(0)}. \quad (4)$$

Подставив в (4) значения  $\alpha$  и модуля Юнга  $E_C \sim 240 \text{ GPa}$  [13], нашли, что параметр Грюнайзена для колебания  $1130 \text{ cm}^{-1}$  имеет значение 1.3, которое совпадает с найденным в настоящей работе.

С помощью этого значения из (2) находим температурную зависимость растяжения углеродного скелета макромолекул ПЭ (рис. 6)

$$\varepsilon_C(T) = -\frac{\Delta v(T)}{Gv(0)}. \quad (5)$$

Из рис. 6 видно, что зависимость  $\varepsilon_C(T)$  нелинейна: до  $\sim 120 \text{ K}$  длина скелета молекулы ПЭ практически изменяется слабо ( $\varepsilon_C < 10^{-4}$ ), а при более высоких температурах наблюдается растяжение углеродного скелета, которое быстро нарастает с ростом температуры и при  $350 \text{ K}$  достигает величины  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ , сравнимой по абсолютной величине с сокращением продольного размера кристалла ПЭ (т.е. сокращением осевой длины макромолекулы). Здесь ордината вниз от нуля с положительными значениями предназначена для оценки нулевых составляющих  $\varepsilon_C$ .

## 5. Обсуждение результатов

5.1. Поперечные колебания в кристалле ПЭ. Изложенные выше результаты исследований показали, что при нагревании поперечные размеры кристалла ПЭ возрастают, продольные размеры кристалла сокращаются, а длина скелета полимерной молекулы увеличивается.

В квазигармоническом приближении все колебания углеродного скелета макромолекул ПЭ могут быть разбиты на отдельные моды: две поперечные, крутильную ( $\nu_t$ ) и деформационную ( $\nu_b$ ), и одну продольную, валентную ( $\nu_s$ ). Их максимальные частоты составляют [5,14] для крутильных колебаний  $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ , для деформационных колебаний  $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$  и для валентных колебаний  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Характеристические температуры ( $\theta_i \cong h\nu_{\max}/k_B$ ) этих колебаний составляют  $\theta_i \cong 340$ ,  $\theta_b \cong 740$  и  $\theta_s \cong 1700 \text{ K}$  соответственно. Эффективное термическое возбуждение мод наступает при температурах  $T \geq \theta_i/3$ .

Таким образом, в исследованной области температур (от 5 до  $380 \text{ K}$ ) термически возбуждены только поперечные моды колебаний. Следовательно, поперечное расширение решетки кристаллита ( $\varepsilon_{\perp}$ ), продольное сокращение решетки ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) и увеличение длины углеродного скелета макромолекул ( $\varepsilon_C$ ) вызваны термическим возбуждением поперечных колебаний.

Необходимо выяснить, соответствуют ли полученные экспериментальные результаты термическому возбуждению поперечных колебаний при названных характеристических температурах. С этой целью найдем температурные зависимости тепловой составляющей среднеквадратичной амплитуды  $\overline{\delta_{\perp}^2}(T)$  и средней энергии тепловых поперечных колебаний групп  $\text{CH}_2 - \overline{W}_T(T)$ .

Для нахождения зависимости  $\overline{\delta_{\perp}^2}(T)$  используем измеренные температурные зависимости поперечного расширения кристаллов ПЭ, т.е.  $\varepsilon_{\perp}(T)$  (рис. 2, а). Поперечное расширение ячейки кристалла ПЭ отличается азимутальной анизотропией в силу характера взаиморасположения плоскостей зигзагообразного углеродного скелета молекул [15]. Направление [110] является диагональным в ячейке ПЭ и расширение по этому направлению имеет приблизительно среднее значение (относительно „ортогональных“ направлений [200] и [020]). Поэтому для оценки средних значений характеристик поперечных колебаний избираем расширение по направлению [110] (рис. 2, а).

Поперечное расширение ячейки кристалла ПЭ обусловлено ангармоничностью межмолекулярного (поперечного) взаимодействия.

Представляем ангармоническую потенциальную яму, в которой происходят поперечные колебания групп  $\text{CH}_2$

в решетке, в форме

$$U(\delta_{\perp}) = \frac{1}{2} f_{\text{ef}} \delta_{\perp}^2 - \frac{1}{3} g \delta_{\perp}^3, \quad (6)$$

где  $\delta_{\perp}$  — смещение группы  $\text{CH}_2$  от положения равновесия;  $f_{\text{ef}}$  — эффективный коэффициент линейной упругости, включающий жесткость молекулы для поперечных колебаний и жесткость межмолекулярных (ван-дер-ваальсовских) связей;  $g$  — коэффициент ангармоничности межмолекулярного взаимодействия.

Тогда из (6) приближенно следует [16]

$$\overline{\delta_{\perp}^2} \approx \frac{f_{\text{ef}}}{g} d_{\perp} \varepsilon_{\perp}(T), \quad (7)$$

где  $\overline{\delta_{\perp}^2}$  — средний квадрат амплитуды поперечных колебаний группы  $\text{CH}_2$ ,  $d_{\perp} \approx 0.405 \text{ nm}$  — расстояние между осями молекул (из данных по направлению [110] [15] и из положения рефлекса на рис. 1).

Взаимное положение групп  $\text{CH}_2$  и взаимодействие атомов водорода соседних молекул (которое и определяет поперечное расширение решетки ПЭ) являются достаточно сложными. Поэтому необходимо последующие количественные оценки рассматривать как приближенные.

Исходя из расчетных данных по жесткости крутильных и деформационных колебаний [4], а также из экспериментальных [13] и расчетных [15] данных по жесткости межмолекулярных связей, принимаем в расчете на одну группу  $\text{CH}_2$  величину коэффициента  $f_{\text{ef}} \approx 20 \text{ N/m}$ .

Для коэффициента  $g$ , опираясь на экспериментальные данные по теплоемкости кристаллического ПЭ [1] и на расчетные оценки [5], принимаем среднее значение  $g = 7 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ . Для последующих оценок считаем возможным допустить постоянство значений  $f_{\text{ef}}$  и  $g$  во всем диапазоне изменения температуры. Тогда, пользуясь выражением (7), по данным  $\varepsilon_{\perp}(T)$  (рис. 2, а) находим зависимость  $\overline{\delta_{\perp}^2}(T)$ , показанную на рис. 7. Средняя энергия тепловых поперечных колебаний скелетных атомов (групп  $\text{CH}_2$ )

$$\overline{W}_T(T) \cong f_{\text{ef}} \overline{\delta_{\perp}^2}. \quad (8)$$

Значения  $\overline{W}_T(T)$ , которые пропорциональны  $\overline{\delta_{\perp}^2}(T)$ , также показаны на рис. 7. Ординаты вниз от нуля с положительными значениями предназначены для оценок нулевых составляющих  $\overline{W}$  и  $\delta_{\perp}^2$ .

Из рис. 7 видно, что зависимость  $\overline{W}_T(T)$  можно разбить на три участка: криволинейный — от 0 до  $\sim 100 \text{ K}$ , и два квазилинейных — от  $\sim 100$  до  $\sim 250 \text{ K}$  (участок 1) и от  $\sim 250$  до  $\sim 350 \text{ K}$  (участок 2).

Характер полученной функции  $\overline{W}_T(T)$  отвечает температурной зависимости тепловой составляющей энергии двух мод колебаний с их разными характеристическими температурами. Действительно, температурная зависимость средней энергии колебаний одной моды, как

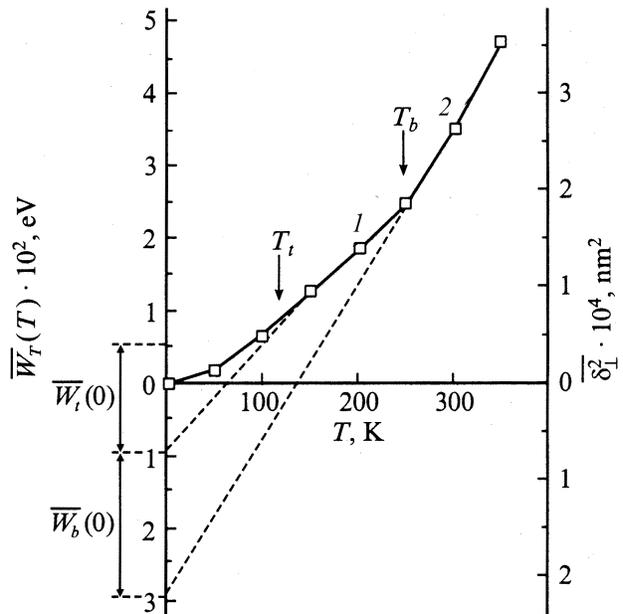


Рис. 7. Температурная зависимость тепловых составляющих средней энергии  $\overline{W}_T$  и среднеквадратичной амплитуды  $\overline{\delta_{\perp}^2}(T)$  поперечных колебаний молекул в кристалле ПЭ.

известно, имеет вид [17]

$$\overline{W}(T) = \overline{W}(0) + \overline{W}_T(T), \quad (9)$$

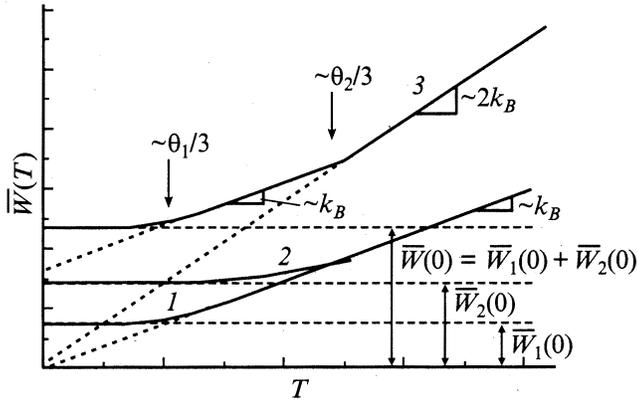
где  $\overline{W}(0) = k_B \theta_D / 4$  — средняя энергия нулевых колебаний ( $\theta_D$  — характеристическая температура);  $\overline{W}_T(T)$  — тепловая составляющая средней энергии колебаний, которая при  $T \geq \theta_D / 3$  переходит в квазилинейную зависимость с наклоном, равным постоянной Больцмана  $k_B = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ . Зависимость  $\overline{W}(T)$  показана на рис. 8 (кривая 1).

Если в системе имеются две моды колебаний с разными характеристическими температурами  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , причем  $\theta_1 > \theta_2$ , то суммарная зависимость  $\overline{W} = \overline{W}_1 + \overline{W}_2$  при  $T \geq \theta_1 / 3$  содержит два квазилинейных участка с наклонами  $\sim k_B$  и  $\sim 2k_B$  (кривая 3 на рис. 8).

Как видно из рис. 7, характер экспериментальной зависимости  $\overline{W}_T(T)$  соответствует теоретической зависимости тепловой составляющей  $\overline{W}_T(T) = \overline{W}(T) - \overline{W}(0)$ , следующей из кривой 3 на рис. 8.

Отметим прежде всего, что температуры начала квазилинейных участков  $T_i \cong 110$  и  $T_b \cong 250 \text{ K}$  близки к температурам эффективного возбуждения крутильных ( $\sim 120 \text{ K}$ ) и деформационных ( $\sim 250 \text{ K}$ ) колебаний. Это позволяет относить квазилинейные участки на рис. 7 к крутильным и деформационным поперечным колебаниям соответственно.

Из рис. 7 находим наклоны экспериментальной зависимости  $\overline{W}_T(T)$  на квазилинейных участках. На участке 1:  $\Delta \overline{W}_T(T) / \Delta T \approx 12 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ . На участке 2:  $\Delta \overline{W}_T(T) / \Delta T \approx 23 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ . Таким образом, наклон на участке 1 близок к значению постоянной Больцма-



**Рис. 8.** Схема температурной зависимости средней энергии колебаний с характеристическими температурами  $\theta_1$  (1) и  $\theta_2$  (2) и суммарной зависимости (3).

на  $(k_B)$ , а на участке 2 — к значению  $2k_B$ . Следовательно, имеется удовлетворительное количественное соответствие экспериментальной и теоретической зависимостей  $\overline{W}_T(T)$ .

Общую нелинейную зависимость  $\overline{W}_T(T)$  (рис. 7), очевидно, можно трактовать следующим образом. При низких температурах (до  $\sim 100$  К) проявляется квантовая (нелинейная по  $T$ ) статистика поперечных колебаний. К  $T \approx 110$  К эффективно возбуждаются тепловые крутильные колебания, вследствие чего зависимость их энергии от температуры приобретает классический вид (линейный по  $T$  с наклоном, равным  $\sim k_B$ ). В диапазоне  $\sim 120$ – $220$  К деформационные колебания практически еще не возбуждены, поэтому не влияют на зависимость  $\overline{W}_T(T)$  крутильных колебаний. Но при  $T \sim 250$  К эффективно возбуждаются деформационные тепловые колебания, энергия которых также начинает расти линейно по  $T$  с наклоном, равным  $\sim k_B$ . Поэтому при  $T \geq 250$  К наклон зависимости становится равным  $\sim 2k_B$ .

После проведенного анализа тепловой составляющей энергии поперечных колебаний обратимся к рассмотрению энергии нулевых колебаний. Как следует из выражения (9) и графика на рис. 8, значение энергии нулевых колебаний  $\overline{W}(0)$  можно получить путем линейной экстраполяции зависимости  $\overline{W}_T(T)$  на участке в области  $T \geq \theta_D/3$  и 0 К. Такая экстраполяция участка, отвечающего термически возбужденным крутильным колебаниям, показана на рис. 7. Она привела к значениям энергии нулевых колебаний  $\overline{W}_i(0) \approx 0.9 \cdot 10^{-2}$  эВ, которая соответствует среднеквадратичной амплитуде нулевых колебаний  $\delta_{\perp}^2(0)_i \approx 0.7 \cdot 10^{-4}$  нм<sup>2</sup>.

Для нахождения средней нулевой энергии деформационных колебаний ( $\overline{W}_b(0)$ ) экстраполируем второй квазилинейный участок  $\overline{W}_T(T)$  к  $T = 0$ . Разность значений энергии, полученных экстраполяцией второго и первого участка, дает значение нулевой энергии деформационных колебаний. Таким образом, получено:

$\overline{W}_b(0) \approx 2 \cdot 10^{-2}$  эВ, среднеквадратичная амплитуда нулевых колебаний  $\delta_{\perp}^2(0)_b \approx 1.6 \cdot 10^{-4}$  нм<sup>2</sup>.

Из (9) следует, что  $\overline{W}_i(0) \approx 3k_B T_i/4$  и  $\overline{W}_b(0) \approx 3k_B T_b/4$ . Подставив в эти выражения  $T_i \approx 110$  и  $T_b \approx 250$  К, мы определили, что  $\overline{W}_i(0) \approx 0.8 \cdot 10^{-2}$  и  $\overline{W}_b(0) \approx 1.6 \cdot 10^{-2}$  эВ, что практически совпадает со значениями энергий нулевых колебаний, найденных из экстраполяции квазилинейных участков на рис. 8.

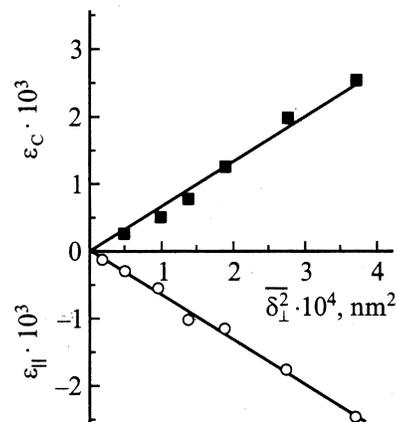
5.2. Деформационные явления в кристалле ПЭ, вызываемые поперечными колебаниями

5.2.1. Растяжение углеродных скелетов молекул. Если поперечные колебания являются причиной растяжения скелета молекул ПЭ, то следует ожидать однозначной связи  $\epsilon_C$  с характеристиками поперечных колебаний  $\delta_{\perp}^2(T)$  и  $\overline{W}_T(T)$ .

Действительно, рис. 9, для которого использованы данные рис. 6 и 7, показывают, что величина  $\epsilon_C$  прямо пропорциональна  $\delta_{\perp}^2(0)$  (и, естественно,  $\overline{W}_T(T)$ ). Эта связь очевидна, поскольку границы участков (нелинейного и двух квазилинейных) зависимостей  $\epsilon_C(T)$  и  $\delta_{\perp}^2(T)$ , т.е. значения  $T_i$  и  $T_b$ , совпадают.

Таким образом, проявления квантовой статистики, установленные для энергии и амплитуды поперечных колебаний, выступают и для растяжения скелета макромолекул. Поэтому для оценки нулевых составляющих растяжения скелета можно применить тот же прием, который был использован при анализе зависимостей  $\delta_{\perp}^2(T)$  и  $\overline{W}_T(T)$ .

С этой целью продолжим линейные участки зависимостей  $\epsilon_C(T)$  при  $T_i < T < T_b$  и  $T > T_b$  на рис. 6 до пересечения с осью ординат. Тогда величина отрезков  $\epsilon_C(0)_i$  будет соответствовать вкладу в растяжение углеродного скелета молекул нулевых крутильных, а  $\epsilon_C(0)_b$  — нулевых деформационных колебаний. Оказалось, что величина  $\epsilon_C(0)_i = 0.6 \cdot 10^{-3}$ , а  $\epsilon_C(0)_b = 1.4 \cdot 10^{-3}$ .



**Рис. 9.** Связь тепловых составляющих растяжения углеродного скелета молекул ( $\epsilon_C$ ) и продольного сокращения кристалла ПЭ ( $\epsilon_{\parallel}$ ) с тепловой составляющей среднеквадратичной амплитуды поперечных колебаний.

Оценка нулевых (квантовых) составляющих: средней энергии ( $\bar{W}$ ) и амплитуды ( $\overline{\delta^2}$ ) колебаний, скелетного растяжения молекул ( $\varepsilon_c$ ) и продольного сокращения решетки ( $\varepsilon_{||}$ ) в сравнении с тепловыми составляющими (при  $T = 300$  К)

Колебания	$\theta_D, \text{K}$	$\bar{W}, 10^{-2} \text{ eV}$		$\overline{\delta_{\perp}^2}, 10^{-4} \text{ nm}^2$		$\varepsilon_c, 10^{-3}$		$\varepsilon_{  }, 10^{-3}$	
		$\bar{W}(0)$	$\bar{W}_T(300 \text{ K})$	$\overline{\delta_{\perp}^2}(0)$	$\overline{\delta_{\perp}^2}(300 \text{ K})$	$\varepsilon_c(0)$	$\varepsilon_c(300 \text{ K})$	$\varepsilon_{  }(0)$	$\varepsilon_{  }(300 \text{ K})$
Крутильные Деформационные	$\sim 340$	0.9	$\sim 3$	0.7	$\sim 2.4$	$\sim 0.6$	$\sim 1.6$	-0.6	-1.6
	$\sim 740$	2	$\sim 0.5$	1.6	$\sim 0.4$	$\sim 1.4$	$\sim 0.5$	-1.5	-0.5
				$\overline{\delta_{  }^2}, 10^{-4} \text{ nm}^2$					
Продольные (расчет)	$\sim 1700$	3.6	0.03	0.14	$\sim 0.001$	$\sim 1$	$\sim 0.01$	+1	+0.01
Сумма по всем колебаниям		$\sim 6.5$	3.5			$\sim 3$	$\sim 2.1$	-1.1	-2.1

5.2.2. Продольное сокращение кристалла ПЭ. Этот известный эффект объясняется уменьшением проекции длины скелета макромолекулы на ее ось из-за поперечных колебаний [2–4]. Как прямая пропорциональность между  $\varepsilon_{||}(T)$  и  $\overline{\delta_{\perp}^2}(T)$  (рис. 9), так и наличие тех же характерных участков на зависимости  $\varepsilon_{||}(T)$ , что и на зависимостях  $\overline{\delta_{\perp}^2}(T)$  и  $\bar{W}_T(T)$ , указывают на проявление квантовой статистики и для продольного сокращения кристалла. Поэтому и для оценки нулевых составляющих  $\varepsilon_{||}$  можно применить тот же, что и ранее, экстраполяционный прием.

Из результатов линейной экстраполяции к  $T = 0$  квазилинейных участков зависимости  $\varepsilon_{||}(T)$  получим (рис. 2, b): нулевое сокращение за счет крутильных колебаний —  $\varepsilon_{||}(0)_t \approx -0.6 \cdot 10^{-3}$ , нулевое сокращение за счет деформационных колебаний —  $\varepsilon_{||}(0)_b \approx -1.5 \cdot 10^{-3}$ .

5.3. Соотношение нулевых и тепловых составляющих в динамике кристаллической решетки ПЭ. Измерения температурных зависимостей поперечного расширения, продольного сокращения и скелетного растяжения привели к оценке нулевых (квантовых) значений этих характеристик, а также энергии и амплитуды колебаний. Результаты для обоих видов поперечных колебаний — крутильных (торсионных) и деформационных (изгибных) — сведены в таблицу. Для каждой из характеристик приводятся их нулевые (т. е. при  $T = 0$ ) значения и для сравнения значения тепловых составляющих при  $T = 300$  К. Наряду с данными по поперечным колебаниям, которые следуют из анализа полученных в работе экспериментальных данных, в таблице приведены расчетные данные по характеристикам продольных колебаний молекул ПЭ. Для расчета использованы значения характеристической температуры продольных колебаний ( $\theta_{||} \cong 1700$  К) и продольного коэффициента упругости ( $f_{||} \cong 400$  Н/м [13]). Из таблицы видно, что для поперечных колебаний нулевые значения характеристик соизмеримы со значением их тепловых составляющих (при  $T = 300$  К), но при этом для крутильных колебаний нулевые значения в

несколько раз меньше тепловых, а для деформационных в несколько раз больше (что естественно, поскольку  $\theta_b > \theta_t$ ). В целом можно отметить, что вплоть до комнатных температур вклад нулевых поперечных колебаний в динамику решетки ПЭ и вызываемые динамикой явления достаточно велики.

Что касается продольных колебаний, которые к  $T = 300$  К возбуждены еще очень слабо, то их влияние отличается от влияния поперечных колебаний. Так, энергия нулевых продольных колебаний значительно больше, чем поперечных, но вызываемое ими продольное растяжение скелета ( $\varepsilon_c(0)$ ) близко к действию нулевых поперечных колебаний. Воздействие же нулевых продольных колебаний на продольный размер решетки  $\varepsilon_{||}(0)$  также сравнимо по значению, но противоположно по знаку. Значение же тепловой составляющей для продольных колебаний во всех случаях мало по сравнению с нулевой.

Проведенное исследование позволило выявить квантовые закономерности в динамике кристаллической решетки ПЭ и вызываемых этой динамикой специфических для полимерных кристаллов явлений, обусловленных доминированием поперечных колебаний: продольного сокращения решетки и растяжения скелетов цепных молекул.

Суммируя все данные по колебаниям решетки ПЭ (и поперечным, и продольным), можно заключить, что во всем температурном диапазоне существования кристаллической решетки ПЭ (температура плавления кристаллов ПЭ 400–410 К [1]) нулевая квантовая динамика является значительной составляющей колебательной динамики такого кристалла.

## Список литературы

- [1] Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. Химия, М. (1982). 321 с.
- [2] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **22**, 4, 475 (1952).
- [3] F.C. Chen, C.L. Choy, K. Young. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. **18**, 2313 (1980).
- [4] F.C. Chen, C.L. Choy, S.P. Wang, K. Young. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. **19**, 971 (1980).

- [5] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials. John Willey and Sons Inc., N.Y. (1986). 580 p.
- [6] S.V. Bronnikov, V.I. Vettegren, S.Ya. Frenkel. *Polymer Eng. Sci.* **32**, 1204-1219 (1992).
- [7] V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. *J. Therm. Analysis* **38**, 1031 (1992).
- [8] R.P. Wool, R.S. Bretzlaff. *J. Polymer Sci. B. Polymer Phys.* **24**, 1039 (1986).
- [9] D.T. Grubb, Z.-F. Li. *Polymer* **33**, 2587 (1992).
- [10] R.J. Meier, H. Vansweefelt. *Polymer* **36**, 3825 (1995).
- [11] K. Tashiro, G. Wu, M. Kobayashi. *Polymer* **29**, 1768 (1988).
- [12] L. Berger. *Doct. Sci. Tech. These N 1704. EPFL. Lausanne* (1997). 189 p.
- [13] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. *J. Polymer Sci.* **C15**, 75 (1966).
- [14] G.J. Safford, A.W. Neumann. *Advances. Polymer Sci.* **5**, 1, 1 (1967).
- [15] K. Bann. *Trans. Farad. Soc.* **35**, 482 (1939).
- [16] Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. М. (1975). 496 с.
- [17] J.M. Ziman. *Principles of the theory of Solids*. University Press, Cambridge (1964). 416 p.