

ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА НА ПОЛУШИРИНЫ ПОЛОС СКЕЛЕТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Веттегрень и В. А. Кособукин

Теоретически рассчитаны температурные зависимости полуширин полос валентных колебаний скелетов полимерных цепей, обусловленные ангармонизмом 3-го порядка. Экспериментально изучено температурное поведение полуширин полос скелетных колебаний ряда полимеров. Хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными результатами позволяет заключить, что полуширины скелетных колебательных полос в значительной степени обусловлены взаимодействиями фононов вследствие ангармонизма 3-го порядка.

Исследованию природы полуширин ИК полос скелетных колебаний полимеров посвящена всего одна работа [1]. В то же время причины уширения колебательных полос жидкостей и кристаллов хорошо изучены [2-5]. Для полимеров характерно существование кристаллических и аморфных областей. Молекулярные цепи в аморфных областях расположены в значительной степени разупорядоченно, и в этом отношении последние похожи на жидкости. Можно полагать, что причины, обуславливающие полуширины оптических полос кристаллов и жидкостей, будут проявляться и в спектрах полимеров.

Отдельную полимерную молекулу можно рассматривать как одномерный кристалл. Известно, что полуширины колебательных полос кристаллов обусловлены ангармоническими взаимодействиями фононов [4, 5], вследствие которых энергия возбужденного нормального состояния с течением времени передается другим нормальным колебаниям. Конечное время жизни возбужденного состояния определяет наблюдаемую полуширину соответствующей ему полосы.

Цель данной работы — теоретически оценить вклад ангармонических взаимодействий фононов в полуширины скелетных колебательных полос полимеров и сравнить данные расчета с экспериментом.

Теоретическое рассмотрение

В дальнейшем будем исходить из результатов, полученных рядом авторов для полуширин колебательных полос с учетом ангармонизма 3-го [4-8] и 4-го [5, 8] порядков.

Особенности постановки задачи о нелинейных колебаниях полимеров заключаются в следующем.

1. Из-за громоздкости математического аппарата теории и сложного строения полимеров рассматривается модель одномерного кристалла-молекулы. При этом предполагается, что слабые межмолекулярные взаимодействия в полимерах [9] не изменяют существенно характера взаимодействий внутримолекулярных фононов.

2. Поскольку дебаевские температуры для полимерных цепей весьма высоки [10], то учет ангармонизма произведем квантовомеханически.

3. Наиболее удобным типом обобщенных координат при нелинейном анализе колебаний полимерной цепи являются ее внутренние [11] (естественные [12]) координаты. В них функция потенциальной энергии [13],

ангармонические силовые постоянные и Фурье-компоненты ангармонического потенциала имеют наиболее простой вид. Отметим, что при использовании внутренних координат нормировочный множитель в преобразовании операторов декартовых смещений атомов к операторам рождения и уничтожения фононов $(\hbar/2Nm\omega)^{1/2}$, используемый в [4-8], должен быть заменен на $(\hbar/2N\omega)^{1/2}$.

Оценку полуширин колебательных полос за счет ангармонических взаимодействий фононов произведем для двух моделей: линейной и плоской зигзагообразных цепочек. Расчеты будут касаться полуширин полос, соответствующих предельным частотам скелетных колебаний валентного типа.

Л и н е й н а я ц е п о ч к а. Эта модель является первым приближением к реальным цепям и удобна тем, что результаты получаются в аналитическом виде. Рассмотрим продольные колебания цепочки с валентным межатомным потенциалом Морзе [14]

$$V(R) = D(e^{-2\alpha R} - 2e^{-\alpha R}), \quad (1)$$

где D, α — эмпирические параметры, R — колебательное изменение длины валентной связи. Формально положим, что элементарная ячейка цепи содержит два одинаковых атома, колеблющихся со сдвигом фаз σ . Зададим при этом единую дисперсионную ветвь в расширенной зоне Бриллюэна $\omega(\sigma) = \Omega |\sin \frac{\sigma}{2}|$, $-\pi \leq \sigma \leq \pi$, причем $\Omega = 2\sqrt{K/m}$, $K = (d^2V/dR^2)_0 = 2\alpha^2 D$ — силовая постоянная, m — масса атома. Здесь и далее ω обозначает частоту в сек.⁻¹, а $\nu = \omega/2\pi$ — частоту в см.⁻¹. Сделав указанное выше упрощение, мы избавимся от суммирования по двум фононным ветвям в дальнейших расчетах и, кроме того, устраним расходимость, которая имела бы место для процессов рассеяния фононов из-за особенностей функции распределения вблизи межзонной щели для двухатомной цепи. Амплитуды колебаний валентной связи, нормированные на соответствующие частоты [11], определяются выражением $L(\sigma) = \omega(\sigma)/\sqrt{K}$. Ангармонические силовые постоянные 3-го и 4-го порядков, определяемые из (1), равны соответственно

$$\gamma_3 = (d^3V/dR^3)_0 = -3\alpha K, \quad (2a)$$

$$\gamma_4 = (d^4V/dR^4)_0 = 7\alpha^2 K. \quad (2b)$$

Оценим полуширину для полосы при $\omega(\pi) = \Omega$, которая соответствует движению соседних атомов в противофазе.

Законами сохранения энергии и квазиимпульса разрешен только один процесс в приближении ангармонизма 3-го порядка для интересующего нас фонона $\omega(\pi)$: его распад на $\omega(\pi/3) = \Omega/2$ и $\omega(-\pi/3) = \Omega/2$. Переходя в выражении для полуширины в трехфононном приближении из [4-8] от

суммирования к интегрированию по $\sigma \sum_{\sigma} \rightarrow \frac{2N}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\left(\frac{\sigma}{2}\right)$ и учитывая, что

$\delta[f(\sigma)] = \sum_i \frac{\delta(\sigma_i - \sigma_i^0)}{|f'(\sigma_i^0)|}$, где σ_i^0 — простые корни уравнений $f(\sigma) = 0$, выра-

жающих законы сохранения энергии, а N — нормировочный множитель, получим выражение для полуширины в см.⁻¹

$$\Gamma^{(3)}(\pi, \Omega) = \frac{1}{2\pi c} \frac{\sqrt{3} \hbar \gamma_3^2 \Omega^2}{96 K^3} [1 + 2n(\pi/3)]. \quad (3)$$

Здесь и далее температурная зависимость величин определяется числами заполнения фононов

$$n(\sigma) = (e^{\hbar\omega(\sigma)/kT} - 1)^{-1}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана.

В предельных случаях из (3) получим

$$\Gamma^{(3)}(\pi, \Omega) = \frac{1}{2\pi c} \frac{\sqrt{3} \hbar \gamma_3^2 \Omega^2}{96 K^3} = \text{const}, \quad T \rightarrow 0 \quad (n \ll 1), \quad (3a)$$

$$\Gamma^{(3)}(\pi, \Omega) = \frac{1}{2\pi c} \frac{\sqrt{3} \gamma_3^2 \Omega k T}{24 K^3} \sim T, \quad T \rightarrow \infty \quad \left(n \simeq \frac{2kT}{\hbar \Omega} \gg 1\right). \quad (3b)$$

Результаты численного расчета с характерными для углеводородных цепей параметрами ($\alpha = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ [13], $K = 4 \text{ мдин/\AA}$, $m = 14 \text{ а. е. м.}$) представлены на рис. 1 (кривая 1).

На основании выражения для вклада в полуширину колебательной полосы от четырехфононных процессов [5, 8] рассчитана методом численного интегрирования полуширина $\Gamma^{(4)}(\pi, \Omega)$. При вычислении ее пропорциональная $\ln N$ расходимость интеграла для рассеяния фононов, связанная с особенностями одномерной функции распределения вблизи верхнего края зоны, устранена вычислением соответствующего интеграла при $N = 10^8$. Результаты расчета в десятикратном увеличении показаны на рис. 1 (кривая 2). Видно, что хотя в классическом пределе вклад ангармонизма 4-го порядка в полуширину растет $\sim T^2$, т. е. значительно быстрее, чем третьего $\sim T$, в области температур ниже 400° K он мал.

Плоская зигзагообразная цепь. Модель плоской зигзагообразной цепи является более точным приближением к слабоспиральным полимерным цепям [15], для которых валентные и деформационные колебания скелета отделяются от крутильных. Она тем более точно описывает внутриспиральные колебания скелета полимерной цепи, чем лучше разделяются колебания основной цепи атомов и боковых привесков.

Для полиэтилена эти условия выполняются хорошо [16]. Поэтому анализ полуширин производим для модели плоской зигзагообразной цепи с динамическими массами CH_2 . При этом достаточно учесть только взаимодействия валентных и деформационных фононов скелета. Для расчета используем дисперсионные кривые, рассчитанные для скелетной модели молекулы полиэтилена с силовыми постоянными простого валентно-силового поля: $K_r = 4.2 \text{ мдин/\AA}$, $K_\varphi = 0.37 \text{ мдин/\AA}$ [17, 18]. Указанные фононные ветви приведены на рис. 2; σ — сдвиг фаз между колебаниями соседних элементарных ячеек.

Анализ ангармонического уширения производим для полосы предельных колебаний скелета при $\nu_2(0) = 1168 \text{ см}^{-1}$, потенциально активной в ИК спектре [19].

Совместный анализ законов сохранения энергии и квазиимпульса показывает, что полуширина полосы при $\nu_2(0)$ в приближении ангармонизма 3-го порядка обусловлена суммарными (Σ) процессами, при которых энергия оптически активного фонона идет на образование двух новых фононов — оптического и акустического. Таких процессов два: они показаны на рис. 2 каждый двумя линиями. Линии идут из соответствующей распадающемуся фонону точки на дисперсионной кривой в точки, отвечающие фононам, получающимся при распаде.

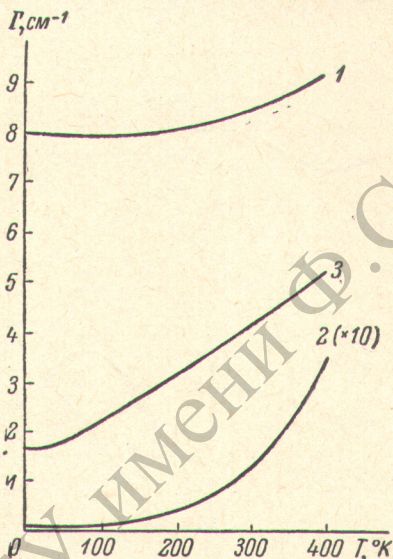


Рис. 1. Температурные зависимости $\Gamma^{(3)}$ (1) и $\Gamma^{(4)}$ (2) для линейной цепочки, $\Gamma^{(3)}$ (3) — для молекулы полиэтилена.

Выражение для полуширины рассматриваемой полосы имеет структуру, подобную структуре выражения (3)

$$\Gamma^{(3)}[\nu_2(0)] = \sum_i \Gamma_i^0 (1 + n_i^a + n_i^0). \quad (5)$$

Здесь суммирование распространяется на два Σ -процесса, указанных на рис. 2. В (5) Γ_i^0 определяются частотами, формами взаимодействующих нормальных колебаний и ангармоническими силовыми постоянными этих взаимодействий. Последние определяются из потенциальной энергии полимерной молекулы в нелинейном приближении [13]. Для рассматриваемой модели отлична от нуля только валентная ангармоническая силовая постоянная 3-го порядка вида (2а). n_i^a и n_i^0 в (5) — средние числа заполнения соответственно акустического и оптического фононов, получающихся при распадах.

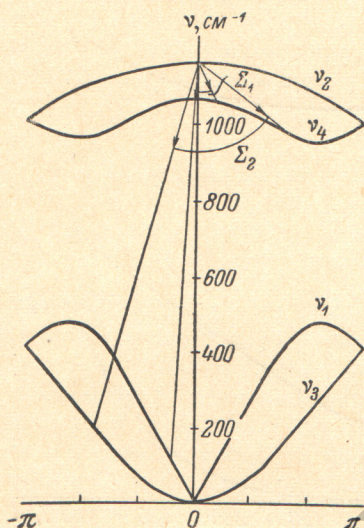


Рис. 2. Дисперсионные кривые и взаимодействия фононов для цепи полиэтилена.

Результаты численного расчета полуширины полосы при $\nu_2(0)$ показаны на рис. 1 (кривая 3). Из этого рисунка видна идентичность результатов, полученных для линейной и плоской зигзагообразной цепочек. Линейная зависимость полуширины полосы при $\nu_2(0)$ для зигзагообразной цепи от температуры при $T \approx 150^\circ \text{K}$ обусловлена тем, что в этой области температур для акустических фононов $\hbar\omega_i^a \ll kT$ и, следовательно, полуширина изменяется с температурой из-за изменения чисел заполнения акустических фононов $n_i^a \approx kT/\hbar\omega_i^a$. Вклад оптических фононов в температурную зависимость полуширины даже в классическом пределе на порядок меньше, чем акустических.

Для сравнения с экспериментом важны следующие качественные особенности полуширин валентных колебательных полос скелета полимерной цепи за счет ангармонизма:

- 1) наличие конечной полуширины при абсолютном нуле температуры;
- 2) линейная зависимость полуширин от температуры в области комнатных температур.

Вернемся к общему выражению для полуширины колебательной полосы в приближении ангармонизма 3-го порядка [4-8], из которого следуют (3) и (5). Учтем, что в распадах участвуют акустические фононы только с весьма низкими частотами $\nu_i^a \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$. Последнее обусловлено узостью оптической зоны частот скелетных колебаний полимеров [16, 20]. Частоты оптических фононов $\nu_i^0 \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$. Из сказанного следует, что при всех T $n_i^0 \ll n_i^a$, поэтому пренебрежем n_i^0 в дальнейших преобразованиях. Запишем (5) в виде

$$\Gamma = \sum_i^m \Gamma_i \approx \sum_i^m \Gamma_i^0 (1 + n_i^a) = \Gamma^0 + \sum_i^m \Gamma_i^0 n_i^a. \quad (6)$$

Из выражения для полуширины из-за i -го распада $\Gamma_i = \Gamma_i^0 (1 + n_i^a)$ при учете (4) получим

$$\Gamma_i^0 = \Gamma_i (1 - e^{-z_i/T}), \quad (7)$$

где $z_i = \hbar\omega_i^a/k$. После подстановки (7) в (6) последнее примет вид

$$\Gamma = \Gamma^0 + \sum_i^m \Gamma_i e^{-z_i/T}. \quad (8)$$

Введем далее $\bar{z} = \frac{1}{m} \sum_i^m z_i$, а также $p_i = \Gamma_i / \Gamma$, тогда (8) можно представить в виде

$$\frac{\Gamma - \Gamma^0}{\Gamma} = e^{-\bar{z}/T} \sum_i^m p_i e^{-\Delta z_i/T}, \quad (9)$$

где $\Delta z_i = z_i - \bar{z}$. Примем во внимание, что разброс частот акустических фононов около их среднего значения мал в силу отмеченной выше узости

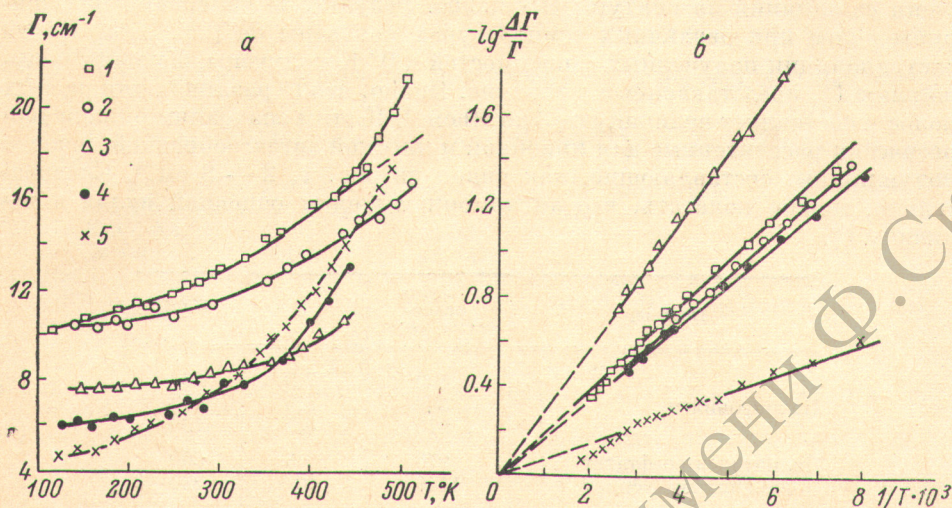


Рис. 3. Зависимость полуширин ИК полос от температуры в разных координатах (а, б).

1 — 976 см^{-1} в полиэтилентерефталате, 2 — 1146 см^{-1} в поливиниловом спирте, 3 — 809 см^{-1} , 4 — 899 см^{-1} , 5 — 975 см^{-1} в полипропилене.

оптических зон скелетных колебаний и не превышает половины ширины последних. Отсюда следует, что уже при низких температурах $e^{-\Delta z_i/T} \simeq 1$ и, поскольку $\sum_i^m p_i = 1$, то $\sum_i^m p_i e^{-\Delta z_i/T} \simeq 1$. Логарифмируя далее (9) с учетом последнего равенства, получим окончательно

$$\ln \frac{\Gamma - \Gamma^0}{\Gamma} \simeq -\frac{\bar{z}}{T}. \quad (10)$$

Таким образом, если экспериментально наблюдаемые полуширины полос скелетных колебаний валентного типа действительно обусловлены ангармонизмом 3-го порядка, то график $\ln [(\Gamma - \Gamma^0)/\Gamma] = f(1/T)$ должен с хорошей точностью выражаться прямой, наклон которой определяется некоторым средневзвешенным частот акустических фононов $\bar{z} = \hbar \omega^a/k$. Будучи экстраполирована на высокие температуры ($1/T \rightarrow 0$), эта прямая должна пройти через начало координат.

Экспериментальные результаты

Спектры полимерных образцов — пленок полипропилена, полиэтилентерефталата и поливинилового спирта — получены на прецизионном инфракрасном спектрометре с дифракционными решетками DS-403G. В ИК спектрах отмеченных образцов выбраны полосы 809 , 899 , 975 см^{-1} для полипропилена, 976 см^{-1} для полиэтилентерефталата и 1146 см^{-1} для поливинилового спирта. Согласно работам [21–27], они соответствуют валентным колебаниям химических связей в основной цепи полимерных

молекул, смешанным в некоторой степени с колебаниями боковых радикалов. Полуширина указанных полос более чем в пять раз превышает спектральную ширину щелей спектрометра *DS-403G*, и поэтому их контуры не подвергались редукции с целью исключения влияния аппаратной функции прибора.

Для получения спектров при температурах от -170 до 0°C использована низкотемпературная кювета, описанная в [28], а при температурах от 20 до 200°C — специальная нагревательная кювета *ННС* фирмы *JASCO*. При температурах, превышающих 100°C , записаны спектры эмиссии полимеров и проведена коррекция спектров поглощения с целью учета ее влияния на контуры ИК полос. Результаты измерения полуширины полос при различных температурах показаны на рис. 3, а. Путем экстраполяции полученных зависимостей к 0°C получены значения полуширины Γ^0 , представленные в таблице. Видно, что Γ^0 различна для разных полос и составляет величину от 3 до 10 см^{-1} . К этим значениям близки теоретически рассчитанные для линейной и плоской зигзагообразной цепочек полуширины, составляющие, как видно из рис. 1, $2 \div 8\text{ см}^{-1}$. Следовательно, можно полагать, что ангармонизм вносит основной вклад в величину Γ^0 .

Полимер	Частота максимума, см^{-1}	Γ^0 , см^{-1}	$\bar{\nu}^a$, см^{-1}
Полипропилен	809	7.5	460
	899	5.5	270
	975	3.5	120
Полиэтилентерефталат	976	19.6	300
Поливиниловый спирт	1146	10	320

Для того чтобы проверить, выполняется ли предсказанная теоретически зависимость полуширины от температуры [формула (10)], данные, представленные на рис. 3, а, перестроены в координатах $\lg[(\Gamma - \Gamma^0)/\Gamma]$ от $1/T$. Из рис. 3, б видно, что в диапазоне температур от 125 до 350°K ($1/T = 8.0 \div 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$) экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые, которые пересекаются в начале координат. Этот факт, по нашему мнению, свидетельствует о том, что в указанном диапазоне температур основной вклад в увеличение полуширины вносит ангармонизм 3-го порядка. Из наклона прямых можно оценить частоты фононов, участвующих в распадах $\bar{\nu}^a$. Из таблицы видно, что полученные значения частот принадлежат акустическим колебаниям полимеров [17].

При температурах, превышающих $350\text{--}400^\circ\text{K}$, замечено, что для некоторых полос полуширина растет быстрее, чем следует из ангармонизма 3-го порядка. Для примера на рис. 3, а штриховой линией показана зависимость, вычисленная из выражения (5), для полосы 976 см^{-1} в полиэтилентерефталате. Постоянная $\bar{\nu}^a$ при расчете взята из таблицы. Обнаруженное различие показывает, что вместе с ангармонизмом 3-го порядка в полуширину дают вклад ангармонизм 4-го порядка или другие механизмы температурного уширения полос, например микроброуновское движение.

Таким образом, взаимодействия фононов вследствие ангармонизма 3-го порядка дают определяющий вклад в полуширины полос, соответствующих скелетным колебаниям полимерных молекул.

Литература

- [1] В. И. Веттергренъ, И. В. Древалъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак. Высокомолекулярное соединение, 12, 680, 1970.
- [2] К. А. Валиев. Опт. и спектр., сб. № 2, 98, 1963.
- [3] Е. В. Коновалов, Г. А. Пучковская. Сб. «Спектроскопия полимеров», 101. Изд. «Наукова думка», Киев, 1968.
- [4] R. A. Cowley. Repts. Progr. Phys., 31, 123, 1968.

- [5] А. А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Изд. «Мир», М., 1968.
- [6] В. Н. Кашеев, М. А. Кривоглаз. ФТТ, 3, 1528, 1961.
- [7] А. А. Maradudin, A. E. Fein. Phys. Rev., 128, 2589, 1962.
- [8] В. Н. Кашеев. ФТТ, 5, 2339, 1963.
- [9] M. Tasumi, S. Krimm. J. Chem. Phys., 46, 755, 1967.
- [10] В. В. Тарасов. ДАН СССР, 100, 307, 1955.
- [11] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. Изд. ИЛ, М., 1960.
- [12] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [13] А. И. Губанов. Мех. полим., № 4, 608, 1968.
- [14] P. Morse. Phys. Rev., 34, 57, 1929.
- [15] T. Miyazawa. J. Chem. Phys., 35, 693, 1961.
- [16] M. Tasumi, T. Shimanouchi, T. Miyazawa. J. Mol. Spectr., 9, 261, 1962.
- [17] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. Изд. «Мир», М., 1966.
- [18] В. А. Кособукин. Мех. полим., № 6, 971, 1970.
- [19] S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland. J. Chem. Phys., 25, 549, 1956.
- [20] L. Pizeri, G. Zerbi. J. Chem. Phys., 48, 3561, 1968.
- [21] T. Miyazawa. J. Polym. Sci., C7, 59, 1964.
- [22] H. Tadokoro. J. Chem. Phys., 42, 1432, 1965.
- [23] A. Miake. J. Polym. Sci., 38, 479, 1959.
- [24] R. Danz. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen über den Ordnungszustand und die Schwingungsanalyse von Polyäthylenterephthalat, Dissertation, Merseburg, DDR, 1970.
- [25] C. Y. Liang, S. Krimm. J. Mol. Spectr., 3, 554, 1959.
- [26] T. Shimanouchi. J. Polym. Sci., C7, 85, 1964.
- [27] K. Fujii, T. Mochizuki, S. Imoto, J. Ukida, M. Matsumoto. J. Polym. Sci., 42, 2327, 1964.
- [28] A. Caraculacu, B. Schneider. Chem. listy, 59, 1228, 1965.

Поступило в Редакцию 9 декабря 1970 г.