

# Возможности прямой оценки характеристик нулевой динамики в кристаллах полиэтилена

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

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

\* Московский государственный текстильный университет,  
119991 Москва, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2006 г.)

Для крупных кристаллитов ( $100 \times 60 \times 60$  nm) полиэтилена в области температур 5–300 К измерены температурные зависимости ширины полосы  $1129 \text{ cm}^{-1}$  в рамановском спектре и углового положения экваториального рефлекса 110 в рентгеновской дифракции. В рамановском спектре при низких температурах выявлена атермическая („нулевая“) составляющая ширины полосы, по которой путем анализа оценены значения нулевой энергии крутильных и деформационных колебаний молекул полиэтилена. Эти значения подтверждены сравнением с результатами анализа рентгенодифракционных данных. Сделан вывод о возможности определения характеристик нулевой динамики непосредственно из измерений „нулевой“ ширины полосы в рамановском спектре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33290).

PACS: 63.20.-e, 63.90.+t

## 1. Введение

Нулевые колебания, остающиеся при понижении температуры вплоть до 0 К, являются характерной и важной составляющей колебательной динамики твердого тела. В то же время их регистрация и определение характеристик нулевой динамики представляют достаточно сложную задачу. Распространенной является экспериментальная оценка характеристик нулевых колебаний на основе анализа температурной зависимости измеряемых величин, связанных с атомной динамикой: термического расширения, тепловой энергии. С помощью линейной экстраполяции этих зависимостей из классической области  $T > \theta$  (где  $\theta$  — характеристическая температура) к  $T = 0$  можно получить значения характеристик нулевых колебаний: энергии и амплитуды. Таким образом, фактически регистрируются только тепловые составляющие динамики, а нулевые непосредственно не измеряются. Поэтому представляется интересным найти методы, в которых характеристики нулевых колебаний могут быть определены по каким-либо величинам, измеряемым при  $T \approx 0$ . Одним из таких методов может служить рамановская спектроскопия, где измеряемая ширина спектральных полос  $\Gamma(T)$  при понижении температуры уменьшается и достигает при  $T \rightarrow 0$  некоторого значения  $\Gamma(0) \neq 0$  [1–3]. Ширина спектральных полос  $\Gamma(T)$  непосредственно связана с атомной динамикой. Это позволяет ставить вопрос о связи „нулевой“ ширины  $\Gamma(0)$  с характеристиками нулевой динамики.

В настоящей работе проводится анализ измеренной температурной зависимости ширины полосы в рамановском спектре кристаллов полиэтилена (ПЭ). Результаты анализа сопоставляются с характеристиками нулевой

динамики, полученными для того же объекта „экстраполяционным“ путем из данных рентгеновской дифракции.

## 2. Объект исследований

Исследования проводились на ориентированных образцах ПЭ, которые были получены отжигом 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 вдоль осей молекул имели размеры 90–100 nm, а в поперечном направлении — 50–60 nm. Искажения решетки составляли  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  в поперечном и менее  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  в продольном направлении. Перечисленные свойства кристаллического объекта способствовали более однозначной интерпретации результатов исследований, полученных методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

## 3. Методы исследований

3.1. Рамановская спектроскопия. Измерялась ширина полосы  $1129 \text{ cm}^{-1}$  (при 293 К) при варьировании температуры от 80 до 380 К. Спектры возбуждались аргоновым лазером 16 508 Ar<sup>++</sup> (линия 488 nm, мощность в линии 0.1 W) и записывались на спектрометре Рамалог-5. Спектральная ширина щели в области  $1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  составляла  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Чтобы найти

<sup>1</sup> Авторы благодарят сотрудника НИФХИ им. Л.Я. Карпова Ю.А. Зубова за предоставление образцов и плезные обсуждения.

истинную ширину полосы, измеренная величина корректировалась с помощью таблиц, приведенных в [4]. Для минимизации динамических искажений спектра скорость сканирования не превышала  $1 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ .

3.2. Рентгеновская дифракция. Измерялось угловое положение рефлексов 110 при температурах от 5 до 350 К на установке ДРОН-3. Использовалось фильтрованное излучение  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{MoK}\alpha$  с длинами волн 0.154 и 0.071 nm. Инструментальная угловая ширина коллимации составляла 2 min.

#### 4. Результаты, полученные методом рамановской спектроскопии

На рис. 1 показан рамановский спектр ПЭ в диапазоне  $1120\text{--}1140 \text{ cm}^{-1}$  при температурах 90 и 300 К. Полоса регулярности  $1129 \text{ cm}^{-1}$  (при 300 К) приписана симметричным валентным колебаниям атомов углерода в последовательностях транс-изомеров длиной не менее  $\approx 1.5 \text{ nm}$  [5]. Поскольку исследуемые образцы имели степень кристалличности больше 95% и кристаллиты искажены слабо, эти последовательности в подавляющем большинстве находятся внутри кристаллов ПЭ.

Из рис. 1 видно, что повышение температуры вызывает смещение максимума полосы в сторону низких частот и (что наиболее важно для данной работы) увеличение ее спектральной ширины  $\Gamma(T)$  (измеренной на половине максимальной интенсивности). Температурная зависимость ширины полосы показана на рис. 2. Видно, что в интервале от 80 до  $\sim 100 \text{ K}$  ширина практически не зависит от температуры. Выход зависимости  $\Gamma(T)$  при  $T < 100 \text{ K}$  на постоянное значение позволяет оценить значение  $\Gamma(T)$  при  $T = 0$ :  $\Gamma(0) \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ . В области от  $\sim 100$  до  $\sim 250 \text{ K}$  намечается первый линейный участок, а в области выше  $\sim 250 \text{ K}$  — второй линейный участок с большим наклоном.

Сразу отметим, что общая температурная зависимость  $\Gamma(T)$  функционально совпадает с температур-

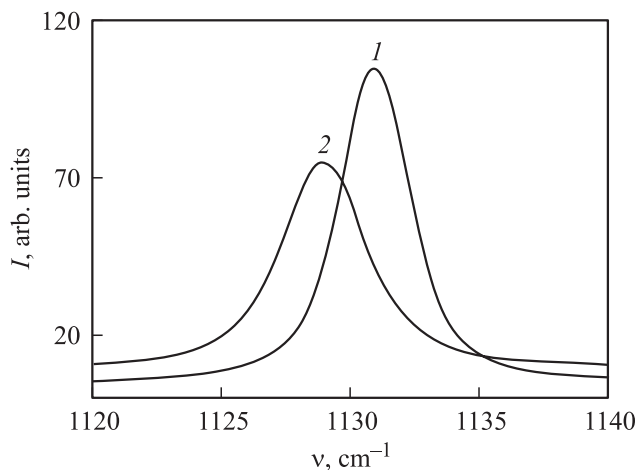


Рис. 1. Полоса  $1129 \text{ cm}^{-1}$  в рамановском спектре ПЭ при 90 (1) и 293 К (2).

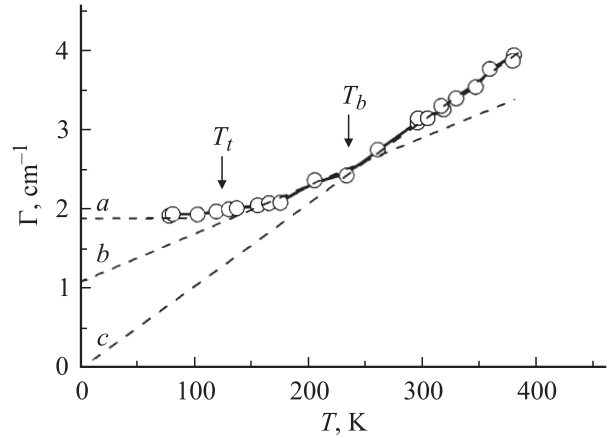


Рис. 2. Температурная зависимость спектральной ширины полосы  $1129 \text{ cm}^{-1}$  в рамановском спектре ПЭ.

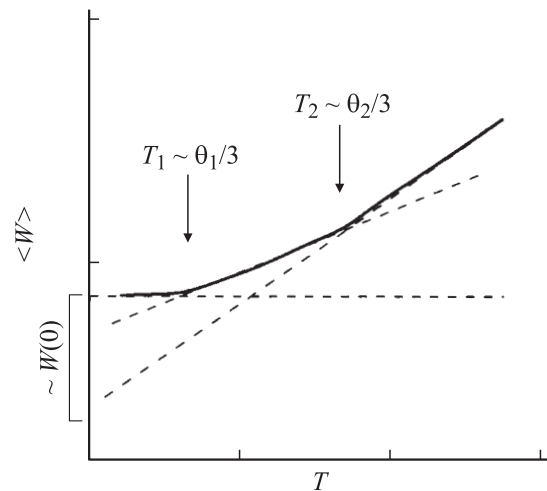


Рис. 3. Схема температурной зависимости средней энергии колебаний для ансамбля с двумя колебательными модами. Соотношение частот  $\nu_2/\nu_1 = 2.5$ .

ной зависимостью средней энергии  $\langle W \rangle(T)$  для ансамбля квантовых осцилляторов двух частот:  $\nu_1$  и  $\nu_2$  (рис. 3). Здесь имеется „нулевая“ составляющая  $W(0)$ , а тепловые составляющие эффективно возбуждаются при  $\sim 1/3$  характеристических температур осцилляторов:  $T_1 \approx \theta_1/3 = h\nu_1/3k_B$  и  $T_2 \approx \theta_2/3 = h\nu_2/3k_B$ , где  $h$  и  $k_B$  — постоянные Планка и Больцмана.

Подобие зависимостей  $\Gamma(T)$  (рис. 2) и  $\langle W \rangle(T)$  (рис. 3) позволяет предполагать, что и ширина рамановской полосы  $\Gamma(T)$  содержит две составляющие: „нулевую“  $\Gamma(0)$  и тепловую  $\Gamma_T(T)$ , т. е.

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + \Gamma_T(T). \quad (1)$$

„Изломы“ на зависимости  $\Gamma(T)$  при  $\sim 100$  и  $\sim 250 \text{ K}$  (рис. 2) представляются неслучайными. Температуры изломов отвечают приблизительно температурам эффективного возбуждения поперечных колебаний молекул ПЭ [5,6]: крутильных (максимальная частота которых

$\nu_i \approx 240 \text{ см}^{-1}$ ,  $\theta_i \approx 350 \text{ К}$ , так что  $\theta_i/3 \approx 110 \text{ К}$  и деформационных ( $\nu_b \approx 520 \text{ см}^{-1}$ ,  $\theta_b \approx 740 \text{ К}$ ,  $\theta_b/3 \approx 250 \text{ К}$ ).

Обратимся к анализу температурной зависимости ширины рамановской полосы  $\Gamma(T)$ .

Уширение полос в рамановских спектрах кристаллов связано с ангармонизмом колебаний [7–9], который приводит к нарушению их динамической независимости и релаксации с характерным временем  $\tau_r$ . Этому времени соответствует неопределенность в частоте (энергии) колебаний, мерой которой является „естественная“ ширина полос  $\Gamma = 1/2\pi c\tau_r$ , где  $c$  — скорость света.

Теоретическое исследование „естественной“ ширины полосы в рамановском спектре проведено в [7,8]. Анализ полосы  $1129 \text{ см}^{-1}$  для ПЭ и ее изменения с температурой был выполнен в работах [1,9]. На основе результатов учета законов сохранения энергии и квазиимпульса в приближении ангармонизма третьего порядка можно предположить, что время жизни фонона  $1129 \text{ см}^{-1}$  определяется вероятностью его релаксации с участием валентного и крутильного или валентного и деформационного фононов. Зависимость полуширины  $\Gamma(T)$  от температуры в соответствии с теорией [1] имеет вид

$$\Gamma(T) = \frac{1}{2\pi c\tau_r} \approx \Gamma_t(T) + \Gamma_b(T), \quad (2)$$

где  $\Gamma_t(T)$  и  $\Gamma_b(T)$  — вклады в ширину полосы, учитывающие участие крутильного ( $t$ ) и деформационного ( $b$ ) фононов.

Исходя из результатов [1,7,9], получаем

$$\Gamma_t(T) = \Gamma_t(0)[2n_t(T) + 1], \quad (2a)$$

$$\Gamma_b(T) = \Gamma_b(0)[2n_b(T) + 1], \quad (2b)$$

где  $\Gamma_t(0)$  и  $\Gamma_b(0)$  — вклады в ширину полосы при  $T = 0$ ;  $n_t(T)$  и  $n_b(T)$  — тепловые составляющие средних чисел заполнения (средних квантовых чисел) крутильного и деформационного фононов соответственно.

Таким образом,

$$\Gamma(T) \approx [\Gamma_t(0) + \Gamma_b(0)] + [2\Gamma_t(0)n_t(T) + 2\Gamma_b(0)n_b(T)]. \quad (3)$$

Видно, что выражение (3) соответствует показанному в (1) разделению ширины полосы на „нулевую“ и тепловую составляющие.

Выражение для тепловой составляющей среднего числа заполнения фононов частоты  $\nu$  имеет вид [8,10]

$$n(T) = \left( \exp \frac{h\nu}{k_B T} - 1 \right)^{-1}. \quad (4)$$

При низких температурах  $T < h\nu/3k_B$

$$n(T) \rightarrow 0. \quad (5)$$

При высоких температурах  $T > h\nu/3k_B$

$$n(T) \approx \frac{k_B T}{h\nu} - \frac{1}{2}. \quad (6)$$

Тогда из (2a) и (2b) в соответствии с (5) и (6) для „крутильной“ составляющей  $\Gamma(T)$  должно следовать

$$\Gamma_t(T) \approx \Gamma_t(0) \quad \text{при} \quad T < \sim 100 \text{ К},$$

$$\Gamma_t(T) \approx 2\Gamma_t(0) \frac{k_B T}{h\nu_i} \quad \text{при} \quad T > 100 \text{ К}, \quad (7)$$

а для „деформационной“ составляющей  $\Gamma(T)$

$$\Gamma_b(T) \approx \Gamma_b(0) \quad \text{при} \quad T < \sim 250 \text{ К},$$

$$\Gamma_b(T) \approx 2\Gamma_b(0) \frac{k_B T}{h\nu_b} \quad \text{при} \quad T > 250 \text{ К}. \quad (8)$$

Таким образом, всю зависимость  $\Gamma(T)$  в соответствии с (3) можно понимать как результат последовательного квантового „размораживания“ сначала крутильных колебаний (при  $T \approx 100 \text{ К}$ ), а затем деформационных колебаний (при  $T \approx 250 \text{ К}$ ) с выходом  $\Gamma_t(T)$  и  $\Gamma_b(T)$  на линейные зависимости.

Для оценки значений „нулевых“ составляющих  $\Gamma_t(0)$  и  $\Gamma_b(0)$  линейные участки зависимости  $\Gamma(T)$  экстраполируем к  $T = 0$  (рис. 2). Тогда отрезок  $ab$  дает значение  $\Gamma_t(0) \approx 0.9 \text{ см}^{-1}$ , а отрезок  $bc$  — значение  $\Gamma_b(0) \approx 1.1 \text{ см}^{-1}$ .

Следует подчеркнуть, что экстраполяция к  $T = 0$  второго линейного участка (связанного и с крутильными, и с деформационными колебаниями) приводит к значению  $\Gamma(T) \approx 0$ . Это свидетельствует о том, что ширина полосы обусловлена процессами, связанными практически только с крутильными и деформационными колебаниями. Очевидно, вклад других мод колебаний в ширину полосы в данном случае не проявляется.

Из измеренной зависимости  $\Gamma(T)$  (рис. 2) можем получить наклоны линейных участков:  $d\Gamma_t(T)/dT$  и  $d\Gamma_b(T)/dT$  (наклон  $d\Gamma_b(T)/dT$  отсчитываем относительно продолжения линии  $\Gamma_t(T)$ ). Получаем

$$\frac{d\Gamma_t(T)}{dT} \approx 6.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\frac{d\Gamma_b(T)}{dT} \approx 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Проверим, согласуются ли экспериментальные значения наклонов с расчетными, используя значения  $\Gamma_t(0)$  и  $\Gamma_b(0)$ , а также  $\nu_i = 240 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_b = 520 \text{ см}^{-1}$ .

Из (7) и (8) для линейных участков следует

$$\frac{d\Gamma_t(T)}{dT} \approx 2\Gamma_t(0) \frac{k_B}{h\nu_i} \approx 5.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\frac{d\Gamma_b(T)}{dT} \approx 2\Gamma_b(0) \frac{k_B}{h\nu_b} \approx 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Видно, что экспериментальные и расчетные значения наклонов удовлетворительно согласуются, что позволяет использовать для дальнейшего анализа выражение (4).

Найдем соотношения между составляющими „нулевой“ ширины рамановской полосы ( $\Gamma_i(0)$  и  $\Gamma_b(0)$ ) и значениями энергии нулевых крутильных и деформационных колебаний.

В соответствии с общим выражением для средней энергии тепловых колебаний [11] среднее значение энергии тепловых крутильных колебаний в области  $T > hv_i/3k_B$  имеет вид

$$\langle W \rangle_i = hv_i n_i(T) = 2W_i(0)n_i(T) \approx k_B T - W_i(0), \quad (9)$$

где  $W_i(0) = hv_i/2$  — энергия нулевых крутильных колебаний (энергия „нулевого фонона“ крутильных колебаний).

Из (9) следует

$$\frac{dn_i(T)}{dT} \approx \frac{k_B}{2W_i(0)}. \quad (10)$$

Из (2а) получаем

$$\frac{d\Gamma_i(T)}{dT} = 2\Gamma_i(0) \frac{dn_i(T)}{dT}. \quad (11)$$

Комбинируя (10) и (11), находим соотношение между  $W_i(0)$  и  $\Gamma_i(0)$

$$W_i(0) \approx k_B \left[ \frac{d\Gamma_i(T)}{dT} \right]^{-1} \Gamma_i(0). \quad (12)$$

По аналогии для энергии нулевых деформационных колебаний получаем

$$W_b(0) \approx k_B \left[ \frac{d\Gamma_b(T)}{dT} \right]^{-1} \Gamma_b(0). \quad (13)$$

Таким образом, выражения (12) и (13) устанавливают соотношение между „нулевыми“ энергиями (энергиями нулевых колебаний) и непосредственно измеряемыми характеристиками ширины рамановских спектральных полос: их значениями при  $T \rightarrow 0$  и температурной зависимостью в области  $T > 0$ .

Пользуясь приведенными выше значениями  $\Gamma_i(0)$  и  $\Gamma_b(0)$ , а также величинами наклонов линейных участков  $\Gamma_i(T)$  и  $\Gamma_b(T)$ , приходим к численным значениям „нулевых“ энергий

$$W_i(0) \approx 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ eV},$$

$$W_b(0) \approx 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}.$$

Значения  $W_i(0)$  и  $W_b(0)$ , а также суммарная „нулевая“ энергия  $W(0) = W_i(0) + W_b(0) \approx 3.8 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  представлены в таблице.

Приводимые значения „нулевых“ энергий получены посредством ряда допущений и приближений при анализе рамановских данных. Представляется важным сравнить эти значения с оценками „нулевых“ энергий, получаемых для того же объекта (кристаллы ПЭ) независимым методом — методом рентгеновской дифракции.

## 5. Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции

Методом рентгеновской дифракции измерялась температурная зависимость углового положения экваториальных рефлексов 110 в области температур 5–350 К [12].

Из рис. 4 видно, что повышение температуры вызывает смещение этих рефлексов в сторону меньших углов. В соответствии с уравнением Брэгга это означает поперечное расширение решетки кристалла ПЭ. По смещению рефлексов  $\Delta\varphi_m(T)$  находим относительное расширение решетки

$$\varepsilon_{\perp}(T) \equiv \frac{\Delta d(T)}{c} = -\frac{\Delta\varphi_m(T)}{2 \operatorname{tg} \frac{\varphi_m}{2}}.$$

Смещение рефлекса отсчитывалось от его положения при  $T = 0$ :  $\Delta\varphi_m(T) \equiv \varphi_m(T) - \varphi_m(0)$ . Именно это обстоятельство и позволяет находить только тепловую составляющую поперечного расширения  $\varepsilon_{\perp}(T)$ , оставляя нерегистрируемым расширение решетки за счет нулевых колебаний.

Полученная зависимость  $\varepsilon_{\perp}(T)$  приведена на рис. 5 (левая ось ординат). Видно, что она имеет сходство с зависимостью тепловой составляющей ширины рамановской полосы  $\Gamma(T)$  (рис. 2). Действительно, от 0 до  $\approx 100$  К расширение решетки ПЭ слабое. Около  $\sim 100$  К можно видеть что-то вроде излома, после которого до  $\sim 250$  К имеет место близкое к линейному возрастание  $\varepsilon_{\perp}(T)$ . Вблизи  $T \sim 250$  К намечается второй излом, после которого наблюдается квазилинейный рост  $\varepsilon_{\perp}(T)$  с большим наклоном. Важно подчеркнуть, что „изломы“ на зависимости  $\varepsilon_{\perp}(T)$  происходят практически при тех же температурах ( $\sim 100$  и  $250$  К), что и на зависимости  $\Gamma(T)$ . Это позволяет заключить, что значения энергии осцилляторов, принимающих участие в релаксации фонона  $1129 \text{ cm}^{-1}$  и вызывающих поперечное расширение решетки ПЭ, близки.

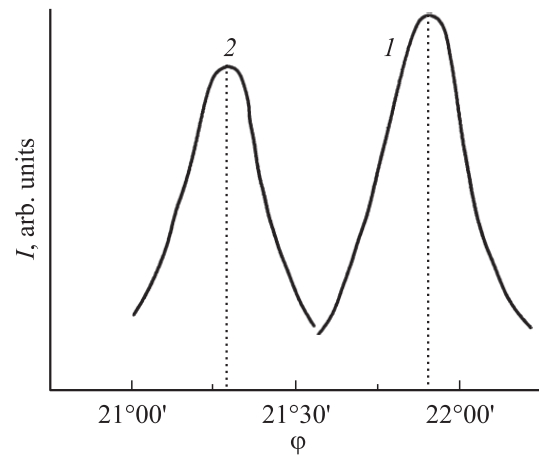


Рис. 4. Экваториальный 110 рентгеновский рефлекс ПЭ при 5 (1) и 350 К (2). Излучение  $\text{Cu } K_{\alpha}$ .

Результаты определения энергии нулевых колебаний, полученные различными способами

Тип колебаний	„Нулевая“ энергия, $10^{-2}$ eV		
	по данным рамановской спектроскопии	по данным рентгеновской дифракции	расчет по формуле $W_{i,b}(0) = hv_{i,b}/2$
Крутильные	1.2	0.6	1.5
Деформационные	2.6	2.4	3.2
Сумма	3.8	3.0	4.7

Термическое расширение кристалла ПЭ по направлению [110] происходит вследствие поперечных колебаний скелета цепных молекул из-за нелинейности сил взаимодействия соседних цепных молекул. Описывая это взаимодействие потенциалом Морзе [13] и используя его разложение до кубического члена, получаем зависимость потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от смещения  $\delta_{\perp}$  группы  $\text{CH}_2$

$$U(\delta_{\perp}) = -D + \frac{1}{2} f_{\perp} \delta_{\perp}^2 - \frac{1}{3} g \delta_{\perp}^3,$$

где  $D$  — энергия диссоциации межмолекулярной связи,  $f_{\perp}$  — коэффициент линейной упругости связи,  $g$  — коэффициент, учитывающий нелинейность межатомных сил.

Приближенно поперечное расширение [14] составляет

$$\varepsilon_{\perp} = \langle \delta_{\perp} \rangle / d_{\perp} \approx (g/f_{\perp})(1/d_{\perp}) \langle \delta_{\perp}^2 \rangle, \quad (14)$$

где  $d_{\perp} \approx 0.405$  nm [15] — среднее расстояние между осями цепных молекул в решетке ПЭ.

Тогда для среднего квадрата амплитуды поперечных тепловых колебаний  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$  из (14) получаем

$$\langle \delta_{\perp}^2 \rangle \approx \frac{f_{\perp}}{g} d_{\perp} \varepsilon_{\perp}(T). \quad (15)$$

Таким образом, для нахождения  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$  по  $\varepsilon_{\perp}$  необходимо знать значение  $f_{\perp}/g$  для поперечных межмолекулярных связей.

Взаимодействия между группами  $\text{CH}_2$  соседних цепных молекул весьма сложны в силу геометрической сложности решетки ПЭ [15]. Поэтому проведем приближенную усредненную оценку ( $f_{\perp}/g$ ).

Значение  $f_{\perp}$  получаем из результатов измерения поперечного модуля упругости  $E_{\perp}$  кристалла ПЭ с помощью метода рентгеновской дифракции. Представим взаимодействие группы  $\text{CH}_2$  с окружающими цепными молекулами в виде четырех эквивалентных поперечных межмолекулярных связей. Измеренный модуль упругости при одноосном поперечном нагружении составил  $\sim 5$  GPa [16]. Тогда коэффициент линейной упругости для одной эквивалентной поперечной связи

$$f_{\perp} \approx E_{\perp} l_{\parallel} \approx 0.7 \text{ N/m},$$

где  $l_{\parallel} \approx 0.13$  nm — „длина“ группы  $\text{CH}_2$  вдоль оси молекулы ПЭ.

Для оценки ( $f_{\perp}/g$ ) воспользуемся известным выражением для энергии диссоциации связи  $D$  при потенциале Морзе [13]

$$D = \frac{9}{8} f_{\perp} \left( \frac{f_{\perp}}{g} \right)^2.$$

Отсюда

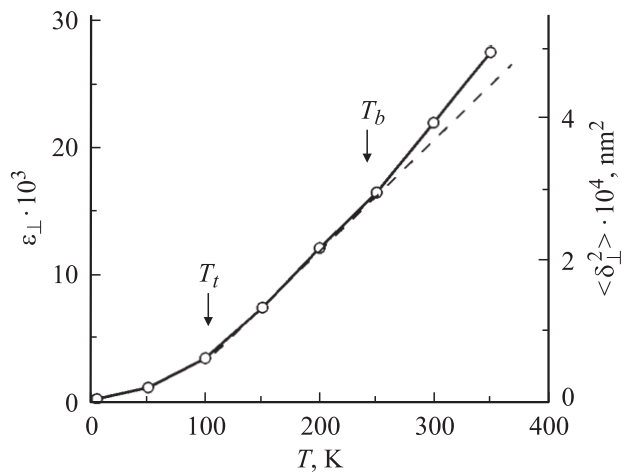
$$\left( \frac{f_{\perp}}{g} \right) = \sqrt{\frac{8D}{9f_{\perp}}}.$$

Чтобы получить значение энергии диссоциации  $D$  одной эквивалентной поперечной связи, используем величину энергии когезии молекул в решетке ПЭ. Полная энергия когезии в расчете на одну группу  $\text{CH}_2$  составляет  $\sim 4$  kJ/mol  $\approx 0.68 \cdot 10^{-20}$  J [17]. Тогда для каждой из четырех эквивалентных поперечных связей  $D \approx 0.17 \cdot 10^{-20}$  J.

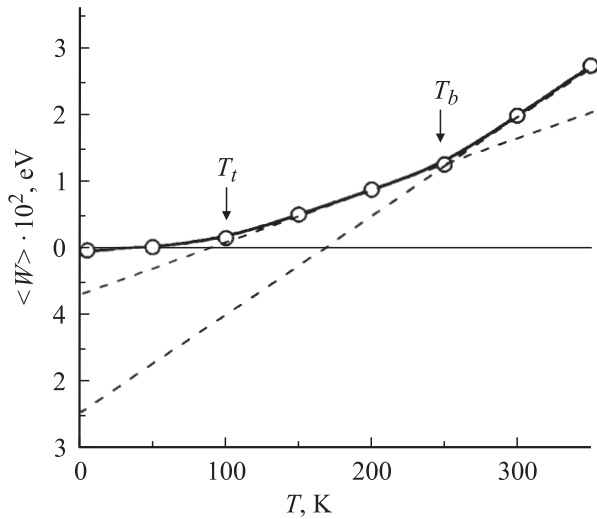
Отсюда ( $f_{\perp}/g$ )  $\approx 4.6 \cdot 10^{-11}$  м и, следовательно,

$$\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T) \approx \left( \frac{f_{\perp}}{g} \right) d_{\perp} \varepsilon_{\perp}(T) \approx 1.8 \cdot 10^{-2} \varepsilon_{\perp}(T) [\text{nm}^2].$$

Используя измеренные значения  $\varepsilon_{\perp}$  (рис. 5, левая ось ординат), находим в соответствии с (15) тепловую составляющую среднего квадрата амплитуды поперечных



**Рис. 5.** Температурные зависимости расширения решетки ПЭ  $\varepsilon_{\perp}(T)$  в поперечном направлении и среднего квадрата амплитуды  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$  поперечных тепловых колебаний молекул в кристалле ПЭ. Значения  $\varepsilon_{\perp}(T)$  усреднены по данным измерений на излучениях  $\text{Cu } K_{\alpha}$  и  $\text{Mo } K_{\alpha}$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость средней энергии поперечных тепловых колебаний в кристалле ПЭ.

колебаний  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$  в зависимости от температуры. Значения  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$  приведены на рис. 5 (правая ось ординат).

От полученной зависимости  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$  перейдем к температурной зависимости средней тепловой энергии поперечных колебаний молекул ПЭ  $\langle W \rangle(T)$ , учитывая связь энергии с амплитудой колебаний

$$\langle W \rangle(T) = f \langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T).$$

Здесь  $f$  — жесткость скелета цепной молекулы, определяющая амплитуду поперечных колебаний.

Исходя из уже отмеченного сходства температурной зависимости на рис. 5 с зависимостью тепловой составляющей ширины рамановской полосы от температуры (рис. 2) принимаем, что и поперечное тепловое расширение кристалла ПЭ происходит за счет квантового „размораживания“ сначала крутильных колебаний (от  $T \sim 100$  К), а затем и деформационных ( $T \sim 250$  К).

Тогда для крутильных колебаний

$$\langle W_t \rangle \approx f_t \langle \delta_t^2 \rangle,$$

где  $\langle \delta_t^2 \rangle$  — средний квадрат амплитуды крутильных колебаний. Жесткость крутильных колебаний  $f_t \approx 6.7 \text{ N/m}$  [18].

Для деформационных колебаний

$$\langle W_b \rangle \approx f_b \langle \delta_b^2 \rangle,$$

где  $\langle \delta_b^2 \rangle$  — средний квадрат амплитуды деформационных колебаний, отсчитываемый на рис. 5 начиная с  $\sim 250$  К от продолжения первого линейного участка зависимости  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$ , отвечающего крутильным колебаниям. Жесткость деформационных колебаний  $f_b \approx 35 \text{ N/m}$  [18].

Полученная по данным рис. 5 и значениям  $f_t$  и  $f_b$  зависимость  $\langle W \rangle(T) = \langle W_t \rangle(T) + \langle W_b \rangle(T)$  представлена на рис. 6.

Как видно, зависимость  $\langle W \rangle(T)$  имеет характерный функциональный вид температурной зависимости средней тепловой энергии осцилляторов двух частот (ср. со схемой на рис. 3).

Важно проверить, имеется ли и количественное соответствие экспериментальных данных теоретическим. Такую проверку проведем по наклонам линейных участков на рис. 6.

Поскольку средние значения тепловой энергии были получены из измерений поперечного линейного термического расширения кристаллов ПЭ, т.е. вдоль одной оси, эти энергии отвечают одной степени свободы колебаний. В классической области, где средняя тепловая энергия на одну степень свободы растет линейно с температурой  $\langle W \rangle \approx k_B T - k_B \theta / 2$ , наклон равен

$$\frac{d\langle W \rangle}{dT} = k_B = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Из графика на рис. 6 наклоны линейных участков

$$\frac{d\langle W_t \rangle}{dT} = 7.4 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\frac{d\langle W_b \rangle}{dT} = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Таким образом, для обеих составляющих (крутильной и деформационной) получены значения наклонов, удовлетворительно согласующиеся с теоретическим значением — постоянной Больцмана. Такое соответствие позволяет перейти к оценке значений „нулевой“ энергии исходя из зависимости  $\langle W \rangle(T)$  на рис. 6.

Оценку проводим „традиционным способом“ — путем экстраполяции линейных участков из классической температурной области к  $T = 0$  (рис. 6). В соответствии с температурной зависимостью средней тепловой энергии в классической области  $\langle W \rangle(T) = k_B T - W(0)$ , где  $W(0)$  — „нулевая“ энергия, линейная экстраполяция  $W(T)$  к  $T = 0$  отсекает на оси ординат отрезки, соответствующие значениям „нулевой“ энергии.

Из рис. 6 получаем для крутильных колебаний

$$W_t(0) \approx 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

(отрезок ординаты от нуля до точки экстраполяции первого („крутильного“) линейного участка);  
для деформационных колебаний

$$W_b(0) \approx 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

(отрезок между точками экстраполяции первого и второго („деформационного“) линейных участков).

Суммарная „нулевая“ энергия

$$\langle W(0) \rangle = W_t(0) + W_b(0) \approx 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ eV}.$$

Полученные при использовании метода рентгеновской дифракции значения „нулевых“ энергий —  $W_t(0)$ ,  $W_b(0)$  и  $\langle W(0) \rangle$  — приведены в таблице.

## 6. Обсуждение результатов

Из таблицы видно, что значения „нулевых“ энергий для кристаллов ПЭ, полученные методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции, оказались близкими. Степень близости можно считать вполне удовлетворительной, если принять во внимание многочисленные приближения и допущения, которые применялись при анализе как рамановских, так и рентгеновских экспериментальных данных. Такое согласование может служить подтверждением того, что измеряемая „нулевая“ составляющая ширины полосы в рамановском спектре связана с квантовой (нулевой) динамикой в кристаллах ПЭ.

Еще одно подтверждение можно получить, если сравнить оцененные по рамановским данным значения „нулевой“ энергии с прямым расчетом „нулевой“ энергии по самой простой формуле

$$W_{i,b}(0) = \frac{1}{2} h\nu_{i,b}.$$

Для крутильных колебаний  $\nu_t \approx 240 \text{ cm}^{-1}$  и  $W_t(0) \approx 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ .

Для деформационных колебаний  $\nu_b \approx 520 \text{ cm}^{-1}$  и  $W_b(0) \approx 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ .

Эти расчетные значения „нулевой“ энергии также содержатся в таблице.

Как видно, „рамановские“ значения „нулевых“ энергий достаточно хорошо согласуются и с данными простого расчета.

## 7. Заключение

Таким образом, можно считать, что измеренная (подчеркнем это обстоятельство) ширина полосы в рамановском спектре при  $T \rightarrow 0$  — величина  $\Gamma(0)$  — связана с нулевыми колебаниями в кристаллах ПЭ. Тогда возникает возможность определения характеристик нулевой динамики (значений „нулевой“ энергии, значений амплитуд нулевых колебаний) непосредственно из измерения „нулевых“ значений ширины спектральной полосы, а не традиционным путем экстраполяции к  $T = 0$  температурных зависимостей тепловых составляющих характеристик динамики.

Разумеется, вопросы детализации влияния нулевой динамики на фоновые процессы в кристаллах требуют дальнейшего рассмотрения.

Авторы признательны В.А. Кособукину за дискуссию и ценные советы при обсуждении работы.

## Список литературы

- [1] В.И. Веттегрень, В.А. Кособукин. Опт. и спектр. **35**, 589 (1971).
- [2] В.И. Веттегрень, В.А. Марихин, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. ФТТ **45**, 748 (2003).

- [3] Л.С. Титенков, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик. Хим. волокна **5**, 54 (2002).
- [4] D.V. Posener. Australian J. Phys. **12**, 184 (1959).
- [5] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials. J. Willey & Sons, N.Y. (1986). 580 p.
- [6] G.J. Safford, A.W. Neumann. Adv. Polymer Sci. **5**, 1 (1967).
- [7] O. Madelung. Festkörpertheorie. Springer-Verlag, Berlin (1972). Vol. I, II. 418 p.
- [8] А.А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Наука, М. (1968). 416 с.
- [9] А.И. Губанов, В.А. Кособукин. Механика полимеров **1**, 33 (1975).
- [10] J.M. Ziman. Principles of the theory of Solids. University Press, Cambridge (1964). 416 p.
- [11] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 793 с.
- [12] А.И. Слуцкер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. ФТТ **44**, 1847 (2002).
- [13] Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. Основы химической кинетики. Мир, М. (1983). 528 с.
- [14] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М. (1975). 496 с.
- [15] K. Bunn. Trans. Farad. Soc. **35**, 482 (1939).
- [16] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. J. Polymer Sci. C **15**, 75 (1966).
- [17] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Л. (1990). 256 с.
- [18] F.C. Chen, C.L. Choy, S.P. Wang, K. Young. J. Polymer Sci. Polymer Phys. **19**, 971 (1980).