

Отрицательное продольное расширение и амплитуда продольных колебаний в кристаллах полиэтилена

© А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, Л.А. Лайус*, И.В. Гофман*, Ю.И. Поликарпов**

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

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

** Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 19 июля 2001 г.)

Методом рентгеновской дифракции измерены температурные зависимости (в области 5–350 К) коэффициента термического расширения (КТР) и среднего квадрата амплитуды колебаний (СКА) в продольном направлении (вдоль осей цепных молекул) в кристаллах полиэтилена различных размеров. Проведен расчет температурных зависимостей КТР и СКА для кристаллов полиэтилена. Результаты экспериментов и расчета показали хорошее совпадение. Определены области влияния квантового характера динамики решетки на КТР и СКА. Выявлена значительная роль сдвиговых продольных колебаний в динамике решетки кристаллов цепного строения.

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

Молекулярная динамика в полимерных кристаллах продолжает привлекать внимание в силу своих особенностей, вызванных резкой анизотропией упругих характеристик в таких кристаллах. Эта анизотропия обусловлена цепным строением этих кристаллов, при котором жесткость межатомных связей в продольном направлении (вдоль осей молекул) на порядки выше изгибной и торсионной жесткостей и жесткости связей в поперечном направлении — между цепными молекулами.

Результатом такой анизотропии является, прежде всего, хорошо известный факт отрицательного знака коэффициента продольного термического расширения α_{\parallel} [1]. Анализ отрицательного продольного термического расширения подобных кристаллов проводился в ряде работ [2–5]. В [4,5] в классической области температуры рассчитан линейный коэффициент термического расширения (КТР) вдоль оси цепной молекулы полимера при учете изгибных и крутильных колебательных поперечных мод. Результаты расчета для полиэтилена при комнатных температурах дали значения α_{\parallel} , близкие к экспериментальным. Расчеты продольного КТР в широкой области температур (начиная с самых низких, когда включаются квантовые эффекты) и его сравнения с соответствующими экспериментальными данными не имелось. Кроме того, до сих пор не рассматривалась такая важная динамическая характеристика, как среднеквадратичная амплитуда колебаний (СКА) атомов в продольном направлении.

Задачей настоящей работы являлось: 1) получение экспериментальных данных по продольным КТР и СКА в широкой области температур 5–300 К в кристаллах полиэтилена (ПЭ); 2) теоретический анализ с расчетом

температурной зависимости КТР и СКА для ПЭ в этой же области температуры; 3) сопоставление расчетных и экспериментальных значений КТР и СКА.

1. Методика эксперимента

Экспериментальные исследования проводились на образцах ориентированного ПЭ двух типов: 1) образцы с крупными кристаллитами, обозначаемые далее ПЭК; 2) образцы с мелкими кристаллитами — ПЭМ.

Образцы ПЭК были получены отжигом под высоким давлением предварительно ориентированных пластинок.¹ Из рентгенодифракционных измерений следовало, что кристаллиты имели линейные размеры вдоль осей молекул 90–100 nm, а в поперечном направлении — 50–60 nm.

Образцы ПЭМ были получены простой ориентационной вытяжкой пленки ПЭ в 5 раз при температуре 350 К. Размеры кристаллитов в продольном направлении составляли 12–14 nm, в поперечном — 16–18 nm.

Выбор образцов ПЭ с двумя достаточно сильно различающимися размерами кристаллитов обусловлен тем, что теоретические оценки (см. далее) давали основание ожидать влияние размеров кристаллитов (особенно в продольном направлении) на термодинамические характеристики.

Температурные зависимости КТР и СКА для решеток кристаллитов в продольном направлении определялись по температурному изменению характеристик меридио-

¹ Авторы благодарны сотруднику НИФХИ им. Л.Я. Карпова Ю.А. Зубову за предоставление образцов и полезные советы.

нальных (т.е. по оси ориентации образцов) рентгеновских рефлексов.

По угловому сдвигу центра тяжести рефлекса с температурой T находили температурное расширение решетки ε_{\parallel} , а затем КТР

$$\alpha_{\parallel}(T) = \frac{d\varepsilon_{\parallel}(T)}{dT}.$$

По изменению интенсивности рефлекса с температурой $I(T)$, применяя выражение для фактора Дебая–Уэллера [6], находили температурную зависимость среднеквадратичной амплитуды колебаний атомов в продольном направлении $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle(T)$.

Для надежного определения α_{\parallel} и $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ дифракционные измерения проводили на фильтрованном излучении двух длин волн: CuK_{α} (длина волны $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) и MoK_{α} ($\lambda = 0.071 \text{ nm}$). При этом на излучении MoK_{α} использовали два порядка отражения. Рентгенодифракционная установка ДРОН-1.0 была снабжена термостатной приставкой, позволявшей изменять температуру образцов от ~ 5 до 350 K .

2. Результаты измерений

Пример температурного поведения меридионального рефлекса 002 показан на рис. 1. Данные приведены для одного из видов излучения (CuK_{α}) для двух крайних температур и одного из видов образцов (ПЭК). Подобные данные были получены для обоих излучений, для обоих видов образцов и для ряда промежуточных температур.

Для излучения CuK_{α} вследствие большой длины волны этого излучения могли быть получены рефлексы только одного порядка отражения — 002. На излучении MoK_{α} регистрировались меридиональные рефлексы двух порядков отражения — 002 и 004.

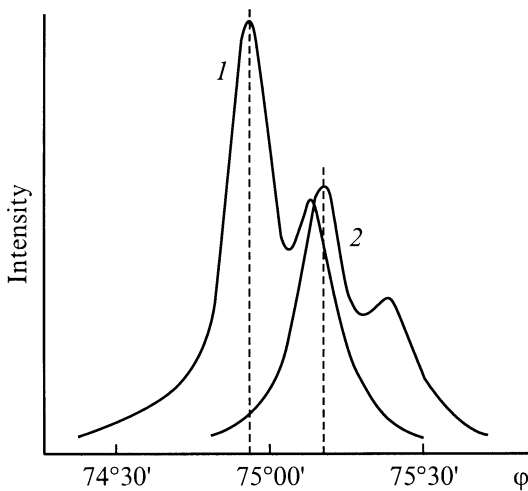


Рис. 1. Меридиональный рефлекс 002. Излучение CuK_{α} . 1 — 5, 2 — 350 К.

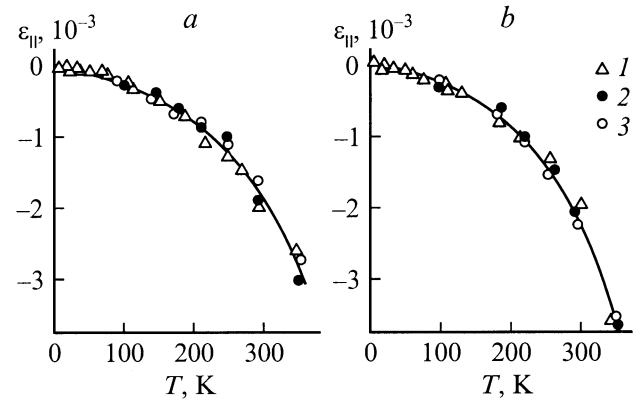


Рис. 2. Температурное продольное сокращение решеток кристаллов. a — ПЭК, b — ПЭМ. 1 — CuK_{α} , 2 — MoK_{α} , I порядок отражения. 3 — MoK_{α} , II порядок отражения.

Расщепление рефлекса на рис. 1 отвечает двум компонентам излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и $\text{CuK}_{\alpha 2}$. На излучении MoK_{α} такое расщепление выражено ярче, особенно при более низких температурах. Расщепление используется при анализе интенсивности рефлексов (см. далее).

Анализ угловой ширины меридиональных рефлексов двух порядков отражения показал весьма низкий уровень искажений решетки кристаллитов в продольном направлении ($< 10^{-4}$) как для ПЭК, так и для ПЭМ и привел к следующим значениям продольных размеров кристаллитов: $90\text{--}100 \text{ nm}$ для ПЭК и $12\text{--}14 \text{ nm}$ для ПЭМ.

Анализ угловой ширины экваториальных рефлексов (контуры этих рефлексов здесь не приводятся) привел к следующим значениям поперечных размеров кристаллитов: $50\text{--}60 \text{ nm}$ для ПЭК и $16\text{--}18 \text{ nm}$ для ПЭМ.

2.1. Отрицательные продольные расширения кристаллитов. Как видно из рис. 1, при повышении температуры имеет место смещение рефлекса в сторону больших углов. Смещение такого знака наблюдалось при всех дифракционных измерениях.

Для относительной продольной деформации решетки дифференцирование уравнения Брэгга дает выражение

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \varphi}{2 \text{tg } \varphi_m / 2}, \quad (1)$$

где d и Δd — межплоскостное расстояние и его изменение; φ_m и $\Delta \varphi$ — угловое положение рефлекса и его угловой сдвиг. Это означает сокращение решетки в продольном направлении при положительном $\Delta \varphi$.

Пользуясь выражением (1), по экспериментальным зависимостям $\Delta \varphi(T)$ авторы нашли зависимости $\varepsilon_{\parallel}(T)$ для ПЭК и ПЭМ в области температур $5\text{--}350 \text{ K}$ (рис. 2). Как видно, точки, относящиеся к разным излучениям и разным порядкам отражения, достаточно плотно сгруппировались вдоль единой кривой для каждого из образцов ПЭ. Это свидетельствует о надежности определения зависимости $\varepsilon_{\parallel}(T)$.

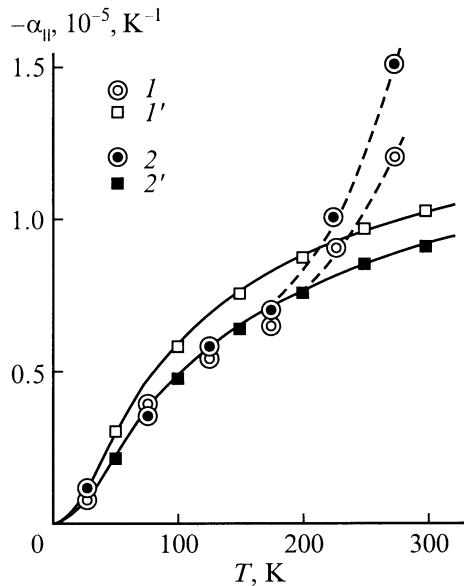


Рис. 3. Температурная зависимость отрицательного продольного КТР решеток кристаллов. 1 — ПЭК, эксперимент. 1' — ПЭК, расчет. 2 — ПЭМ, эксперимент. 2' — ПЭМ, расчет.

Дифференцирование зависимостей $\varepsilon_{\parallel}(T)$ приводит к температурной зависимости КТР в продольном направлении

$$\alpha_{\parallel}(T) = \frac{d\varepsilon_{\parallel}(T)}{dT}$$

(рис. 3). Прежде всего, отметим, что при учете разброса точек вокруг осредняющих кривых на рис. 2 зависимости $\alpha_{\parallel}(T)$ для ПЭК и ПЭМ можно считать практически совпадающими.

Главный же результат заключается в том, что имеет место сильная зависимость отрицательного α_{\parallel} от температуры: α_{\parallel} изменяется от 0 при $T = 0$ до $\sim -1.5 \cdot 10^{-5}$ при $T = 300$ К. Это обстоятельство ранее должным образом не подчеркивалось и количественному теоретическому анализу не подвергалось. Такой анализ будет сделан далее.

2.2. Амплитуды продольных колебаний в кристаллитах. Для определения амплитуды колебаний использовались данные по поведению меридиональных рефлексов при изменении температуры, пример которого приведен на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что наряду с угловым смещением имеет место уменьшение интенсивности рефлекса при повышении температуры. Такое изменение интенсивности наблюдалось во всех дифракционных измерениях. Важно подчеркнуть, что угловая ширина рефлексов ($\Delta\varphi_{1/2}$) остается при этом практически постоянной. Это следует из рис. 4, на котором приведены данные для ПЭК и ПЭМ по двум излучениям и двум порядкам отражения.

Постоянство угловой ширины рефлексов позволяет пользоваться пиковым значением интенсивности при

оперировании фактором Дебая–Уэллера [6]. Зависимость пиковой интенсивности меридионального рефлекса от температуры приведена на рис. 5.

В соответствии с теорией дифракции падение интенсивности „кристаллических“ рефлексов обусловлено размытием брэгговских плоскостей в решетке. Для рефлекса 002 ПЭ это размытие вызывается колебаниями атомов углерода в направлении, перпендикулярном плоскости (002), т.е. вдоль осей цепных молекул. Если обозначить через $\langle\delta_{\parallel}^2\rangle$ средний квадрат амплитуды таких колебаний, то [6]

$$I(T) = I(0) \exp\left(-n4\pi^2 \frac{\langle\delta_{\parallel}^2\rangle}{d^2}\right), \quad (2)$$

где $I(0)$ и $I(T)$ — пиковые интенсивности рефлекса при $T = 0$ и $T > 0$ соответственно, n — порядок отражения.

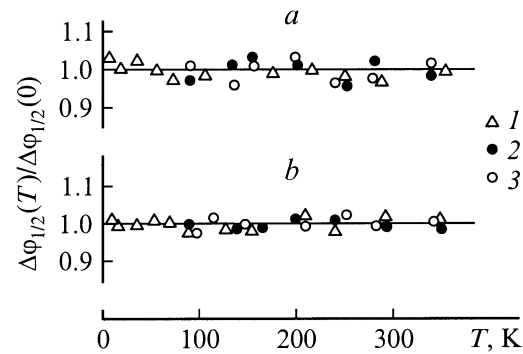


Рис. 4. Постоянство угловой ширины меридионального рефлекса при изменении температуры. *a* — ПЭК, *b* — ПЭМ. 1 — $\text{CuK}\alpha$, 2 — $\text{MoK}\alpha$, I порядок отражения. 3 — $\text{MoK}\alpha$, II порядок отражения.

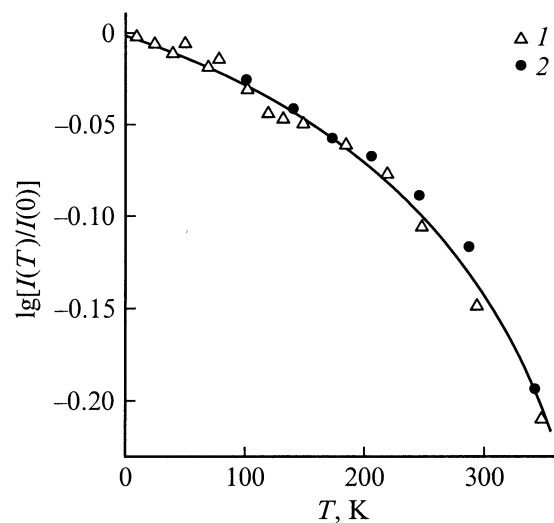


Рис. 5. Температурное падение интенсивности меридионального рефлекса. ПЭК. 1 — $\text{CuK}\alpha$, 2 — $\text{MoK}\alpha$, I порядок отражения.

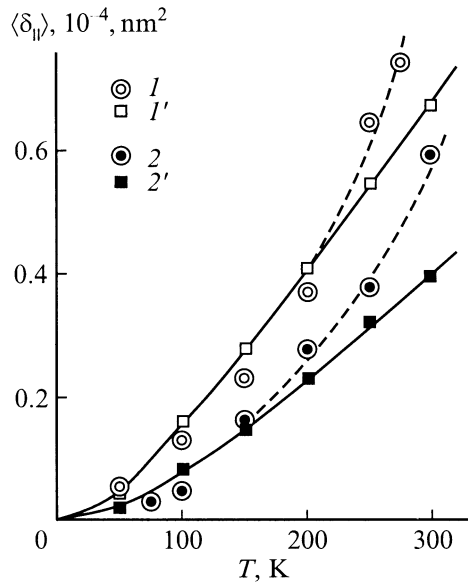


Рис. 6. Температурная зависимость среднего квадрата амплитуды продольных колебаний в решетках кристаллов. 1 — ПЭК, эксперимент. 1' — ПЭК, расчет. 2 — ПЭМ, эксперимент. 2' — ПЭМ, расчет.

Корректное использование выражения (2) требует соблюдения соответствующих условий при обработке экспериментальных данных.

1) Из измеряемой интенсивности рефлекса требуется выделить „кристаллическую“ составляющую, т. е. исключить интенсивность теплового диффузного рассеяния, возрастающую с ростом температуры, и инструментальный фон. Для такого выделения эффективно используется дублетное расщепление рефлекса, в котором известно соотношение „кристаллических“ составляющих $I(K_{\alpha 1})$ и $I(K_{\alpha 2})$ [6], что и позволяет находить истинные значения интенсивности „кристаллических“ рефлексов.

2) Из температурного изменения интенсивности „кристаллического“ рефлекса следует выделить составляющую, обусловленную только динамикой решетки, т. е. исключить падение интенсивности рефлекса, вызванное, например, аморфизацией на границах кристаллитов при повышении температуры, что уменьшает объем когерентности. Такое выделение достигается использованием двух порядков отражения. Из (2) получаем

$$\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle(T) = \frac{d^2}{12\pi^2} \left\{ \ln \left[\frac{I'(T) I''(0)}{I''(T) I'(0)} \right] \right\}, \quad (3)$$

где $I'(0)$ и $I'(T)$ — интенсивности „кристаллической“ части рефлекса в первом порядке отражения при $T = 0$ и $T > 0$, $I''(0)$ и $I''(T)$ — то же для второго порядка отражения.

Обработка экспериментальных данных по температурным зависимостям интенсивности рефлексов проводилась по выражению (3). Результаты определения зависимости $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ как функции температуры для ПЭК и ПЭМ

представлены на рис. 6. Видно, что эти зависимости имеют единообразный характер. При этом значение $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ для ПЭК оказывается заметно большим, чем для ПЭМ.

Задачей теоретического анализа является объяснение значений и температурной зависимости продольных КТР и СКА.

3. Теоретический анализ

3.1. Расчет температурного продольного сокращения кристалла ПЭ. В качестве модели полимерного кристалла выбирается известная модель Стокмейера–Хечта (рис. 7, а). Эта модель обладает необходимыми характеристиками для описания динамических эффектов. Она позволяет рассчитать амплитуды продольных и поперечных колебаний и, что важно подчеркнуть, учесть влияние сдвиговой жесткости решетки (коэффициент γ). Важно также, что для этой модели известен фоновый спектр [7]. Это позволяет проводить численные расчеты исследуемых термодинамических характеристик непосредственно на основе общих положений физики твердого тела.

Поскольку продольная жесткость карбоцепного скелета макромолекулы очень высока (для ПЭ продольный модуль упругости ~ 250 GPa и соответственно жесткость $\beta \approx 300$ Nm), молекулу полиэтилена можно считать температурно нерастяжимой при расчете продольного КТР. Действительно, в [4,5] показано, что продольный КТР полимерного кристалла может быть представлен в виде асимптотического разложения по параметру $1/\beta$, причем основной вклад в него определяется членом, вообще не зависящим от β . Тогда температурное изменение осевой длины молекулы (проекции контура молекулы на ее ось) обусловлено в основном поперечными колебаниями скелетных атомов. Такая модель была принята в [3,4] и показана на рис. 7, б. Здесь проекция каждого звена (a_{\parallel} — длина звена) на ось макромолекулы определяется в основном квадратом

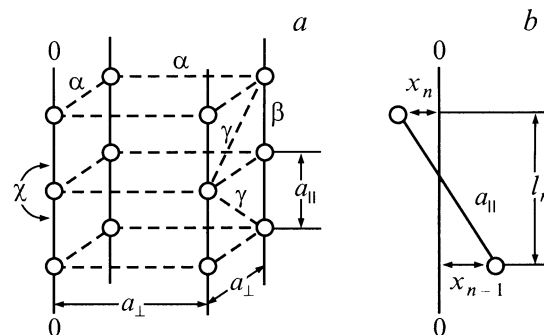


Рис. 7. Модель Стокмейера–Хечта кристалла цепного строения (а) и динамики нерастяжимой скелетной связи (б). В (а) α , β , γ , χ — соответствующие силовые упругие постоянные.

разности поперечных смещений соседних атомов

$$l_n \approx a_{\parallel} - \frac{(x_n - x_{n-1})^2}{2a_{\parallel}}. \quad (4)$$

Добавка к $\langle l_n \rangle$ за счет собственного удлинения a_{\parallel} из-за конечной жесткости β как раз и оказывается $\sim l/\beta$, в то время как второй член в (4) значительно превосходит эту величину [4,5].

Тогда продольный КТР

$$\alpha_{\parallel} = \frac{1}{a_{\parallel}} \frac{d\langle l_n \rangle}{dT} = -\frac{1}{2a_{\parallel}^2} \frac{d\langle (x_n - x_{n-1})^2 \rangle}{dT}. \quad (5)$$

Таким образом, для нахождения продольного КТР требуется определить коррелятор поперечных смещений в [5].

Для расчетов естественно перейти от колебаний отдельных атомов к нормальным колебаниям решетки (фононам).

Для среднего квадрата амплитуды колебаний атомов вдоль i -й оси $\langle u_n^2 \rangle$ из [8] следует

$$\langle u_n^2 \rangle_i = \frac{1}{N} \sum_n u_{i,n}^2 = \sum_{q,\alpha} U_{q,\alpha}^2, \quad (6)$$

где $U_{q,\alpha}$ — амплитуды нормальных мод ветви α с волновым вектором q , вносящих вклад в $\langle u_n^2 \rangle_i$, N — число атомов в кристалле. Для поперечных колебаний $u_n = x_n$.

В случае слабого взаимодействия между полимерными цепями (очень малая константа γ) спектр в модели [7] расщепляется на три акустические ветви: две поперечные и одну продольную. В этом случае можно пользоваться формулами для расчета термодинамических характеристик, опуская в [6] суммирование по ветвям и выбирая именно ту ветвь спектра, которая вносит основной вклад в рассчитываемую величину. Здесь нужно отметить, что в общем случае такое разделение невозможно: смещения в продольном и перпендикулярном направлении коррелированы и нормальные моды системы содержат как продольные, так и поперечные компоненты смещений.

Согласно [8],

$$|U_q|^2 = \frac{\langle E_q \rangle}{Nm\omega_q^2}, \quad (7)$$

где m — масса атома, в качестве которой выбирается масса CH_2 группы, а Nm — соответственно масса всего кристалла, $\langle E_q \rangle$ — средняя энергия моды (т.е. набора фононов с волновым вектором q). Поскольку [9]

$$\langle E_q \rangle = \hbar\omega_q \left[\left(\exp \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \right],$$

из (7) следует

$$U_q(\omega_q, T) = \frac{\hbar}{Nm\omega_q} \left[\left(\exp \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (8)$$

Дисперсионная зависимость для поперечной моды, согласно [7], имеет вид

$$\omega_{\perp}^2 = \frac{2}{m} \left[\frac{\alpha}{2} (1 - \cos \varphi_1) + \gamma (2 - \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \cos \varphi_1 \cos \varphi_3) + \chi (1 - \cos \varphi_3)^2 \right]. \quad (9)$$

Здесь $\alpha, \beta, \gamma, \chi$ — силовые постоянные, указанные на рис. 7. Величины φ_1 и φ_2 связаны с волновыми векторами q поперечных колебаний

$$\varphi_1 = q_i a_{\perp} = 2\pi \frac{i}{N_{\perp}}, \quad -\frac{N_{\perp}}{2} \leq i \leq \frac{N_{\perp}},$$

$$\varphi_2 = q_j a_{\perp} = 2\pi \frac{j}{N_{\perp}}, \quad -\frac{N_{\perp}}{2} \leq j \leq \frac{N_{\perp}}{2}.$$

Величина φ_3 связана с волновым вектором в продольном направлении

$$\varphi_3 = q_k a_{\parallel} = 2\pi \frac{k}{N_{\parallel}}, \quad -\frac{N_{\parallel}}{2} \leq k \leq \frac{N_{\parallel}}{2},$$

a_{\perp} и a_{\parallel} — межатомные расстояния, N_{\perp} и N_{\parallel} — числа атомов в каждом из поперечных и продольных направлений в кристалле соответственно. Таким образом, суммирование по волновым векторам в (6), (8) и (9) сводится к суммированию по индексам i, j, k .

Продольный КТР, как видно из (5), определяется не СКА, а коррелятором (6), в силу того что смещения соседних атомов не являются статистически независимыми. Этот коррелятор легко вычисляется в нормальных координатах и равен

$$\langle (x_n - x_{n-1})^2 \rangle = 4 \sum_q U_q^2 (1 - \cos \varphi_3). \quad (10)$$

Здесь учтено, что имеются две моды колебаний в поперечном направлении.

С учетом (8) и (9) для численного расчета коррелятора (10) получаем

$$\begin{aligned} \langle (x_n - x_{n-1})^2 \rangle(T) &= 32 \sum_{i=1}^{N_{\perp}/2} \sum_{j=1}^{N_{\perp}/2} \sum_{k=1}^{N_{\parallel}/2} U_q^2 [\omega_1(q), T] (1 - \cos \varphi_3). \end{aligned} \quad (11)$$

При расчете использовались силовые константы для ПЭ [4] $\alpha = 3.2$, $\beta = 300$, $\gamma = 0.16$, $\chi = 35 \text{ N/m}^2$ межатомные расстояния $a_{\parallel} = 0.13$ и $a_{\perp} = 0.4 \text{ nm}$. В соответствии с экспериментальными значениями размеров кристаллитов для расчета были приняты следующие значения числа атомов: $N_{\parallel} = 800$, $N_{\perp} = 140$ для крупного кристалла, $N_{\parallel} = 100$, $N_{\perp} = 40$ для мелкого кристалла.

² Выбор такого значения изгибной константы, равной жесткости при изменении валентного угла, обсуждается в конце статьи.

Температурная зависимость продольного КТР получалась дифференцированием (11) по температуре.

Расчитанные значения $\alpha_{\parallel}(T)$ для обоих кристаллов приведены на рис. 3, где они сопоставлены с соответствующими экспериментальными зависимостями. Можно отметить: 1) расчетные зависимости $\alpha_{\parallel}(T)$ также показали значительное изменение продольного КТР от температуры в области до 200 К; 2) расчетные значения для крупного и мелкого кристаллов различаются слабо; оценки показали, что коррелятор (11) слабо зависит от поперечных размеров кристалла при $N_{\perp} > 20$ и практически не зависит от продольного размера при $N_{\parallel} > 100$; 3) расчетные и экспериментальные зависимости $\alpha_{\parallel}(T)$ практически совпали в области до $T < 200$ К. Выше 200 К видно нарастающее превышение экспериментальных значений α_{\parallel} над расчетными. Причиной этого могут являться: грубость приближения модели Стокмейера–Хечта по отношению к кристаллу ПЭ (скелеты молекул ПЭ имеют форму плоского зигзага, и эти плоскости расположены перпендикулярно друг другу в ячейке кристалла ПЭ [10], отсутствие в модели торсионных колебаний, отсутствие в модели ангармонизма межмолекулярного взаимодействия. По-видимому, все эти факторы не являются существенными при низких температурах, но при повышении температуры ($T > \sim 200$ К) начинают играть все более заметную роль.

3.2. Расчет среднеквадратичной амплитуды продольных колебаний в кристалле ПЭ. Интерес к рассмотрению этой характеристики вызван тем, что ее экспериментальные значения (рис. 7, *b*) оказались неожиданно высокими. Действительно, если произвести заведомо завышенную оценку амплитуды продольных колебаний скелетных атомов в цепной молекуле ПЭ, пользуясь классическим выражением $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle \approx kT/\beta$, получим при $T = 300$ К значение $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle \approx 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2$. Это значение завышено, поскольку из-за высокой характеристической температуры продольных колебаний (~ 1000 К) при комнатной температуре эти колебания возбуждены далеко не полностью, поэтому их средняя амплитуда существенно меньше „классической“. Из данных же на рис. 6 следует, что при $T = 300$ К $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle \approx 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2$, т. е. примерно на порядок выше проведенной оценки. Следовательно, амплитуда продольных колебаний скелетных атомов в кристалле ПЭ определяется не внутренними продольными колебаниями атомов в молекуле, а другими типами колебаний.

Расчет амплитуды продольных колебаний атомов в решетке ПЭ проводился по формуле (6). При этом в отличие от расчета КТР здесь необходимо использовать продольную ветвь фононного спектра, дисперсионная зависимость для которой согласно [7] имеет вид

$$\omega_{\parallel}^2 = \frac{2}{m} \left[\frac{\beta}{2} (1 - \cos \varphi_3) + \gamma (2 - \cos \varphi_3 \cos \varphi_1 - \cos \varphi_3 \varphi_2) \right], \quad (12)$$

обозначения те же, что и выше. Можно отметить, что в (12) не вносят вклада изгибные константа χ и кон-

станта поперечного взаимодействия между ближайшими соседями в соседних цепях α .

Расчетная формула имеет вид

$$\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle (T) = 8 \sum_{i=1}^{N_{\perp}/2} \sum_{j=1}^{N_{\perp}/2} \sum_{k=1}^{N_{\parallel}/2} U_q^2[\omega_{\parallel}(q), T]. \quad (13)$$

Значения входящих в (13) констант брались те же, что и выше.

Расчитанные значения $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ для обоих рассматриваемых размеров кристаллов приведены на рис. 6. При этом из расчетных значений вычтена составляющая, связанная с нулевыми колебаниями и равная приблизительно $0.2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2$.

Можно отметить следующее. 1) Расчетные значения $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ для крупного и мелкого кристаллов заметно различаются. Расчетные оценки показали, что СКА продольных колебаний практически не зависит от поперечных размеров при $N_1, N_2 > 20$. Поэтому полученное различие связано с разницей продольных размеров кристаллов. 2) Расчетные и экспериментальные зависимости $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ практически совпали в области температур приблизительно до $T < 200$ К. Выше ~ 200 К видно нарастающее расхождение экспериментальных и расчетных данных, но не столь резкое как для продольного КТР (рис. 3). Причины этого расхождения, по-видимому, те же, что были рассмотрены для продольного КТР (см. выше). Решающую роль в расчете $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle$ играет константа „косого“ взаимодействия атомов в соседних цепях γ (рис. 7, *a*). Собственная продольная жесткость молекул (константа β , рис. 7, *a*) весьма высока и поэтому вклад внутримолекулярных продольных колебаний атомов в СКА продольных колебаний мал (см. выше). Низкое же значение константы $\gamma \approx 0.16 \text{ N/m}$ [4] обеспечивает возможность сдвиговых продольных смещений атомов в соседних цепях. Это и может приводить к наблюдавшемуся значительному размытию брэгговских плоскостей (002).

Таким образом, можно предполагать, что выявилась значительная роль колебаний сдвигового типа (продольных смещений цепей относительно друг друга) в динамике решетки цепного строения. Вклад таких колебаний в динамику решетки ранее не подчеркивался.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей $\alpha_{\parallel}(T)$ и $\langle \delta_{\parallel}^2 \rangle(T)$ в значительной области температур (от 0 до ~ 200 К) свидетельствует о достаточно адекватном теоретическом описании динамики решетки в кристалле ПЭ.

Теоретическое подтверждение резкой температурной зависимости $\alpha_{\parallel}(T)$ в области $0 \sim 200$ К указывает на существенную роль квантовых эффектов: постепенного размораживания мод в спектре поперечных колебаний. Исходя из вида расчетной зависимости $\alpha_{\parallel}(T)$, можно оценить дебаевскую температуру поперечных колебаний как ~ 100 К. Эта оценка согласуется с оценками [1].

Рассмотренная теоретическая модель не строго соответствует реальной геометрии кристалла ПЭ. Реальная молекула ПЭ, представляющая собой плоский трансзигзаг [11], обладает не только изгибной модой колебаний, связанной с изменением валентных углов, но и другой модой поперечных колебаний — торсионной („спирализация“ плоской ленты — трансзигзага). Анализ влияния торсионной моды на продольный КТР решетки ПЭ сделан в [5] для классического диапазона температур. Показано, что вклад этой моды близок к вкладу от одной из двух составляющих изгибных колебаний в модели Стокмейера–Хечта. Поэтому продольный КТР рассмотренной тетрагональной решетки оказывается близким к продольному КТР реальной молекулы ПЭ, обусловленному как изгибными, так и торсионными колебаниями.

Для СКА продольных колебаний расчетная температурная зависимость становится линейной выше ~ 50 К, что соответствует классической зависимости [11]. Иными словами, квантовые эффекты существенны при $T < 50$ К. Это, очевидно, связано с тем, что константа продольных сдвиговых колебаний имеет низкое значение и характеристическая температура таких колебаний мала (оценочно 20–30 К).

В работе приведены экспериментальные и расчетные данные для одного полимера — ПЭ. Отличием этого полимера являются сравнительно слабые силы межцепного взаимодействия (только ван-дер-ваальсовы связи). Эффект отрицательного продольного термического расширения присущ всем полимерам цепного строения [1]. Количественно же значение продольных КТР и СКА, а также характеристических температур (области проявления квантовых эффектов), очевидно, должны зависеть от межмолекулярного взаимодействия.

Список литературы

- [1] Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. Химия, М. (1982). 280 с.
- [2] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **22**, 4, 475 (1952).
- [3] К.Н. Кан. Вопросы теплового расширения полимеров. Изд-во ЛГУ, Л. (1975). 89 с.
- [4] F.C. Chen, C.L. Choy, K. Young. J. Polymer Sci., Polymer Phys. **18**, 12, 2313 (1980).
- [5] F.C. Chen, C.L. Choy, S.P. Wong, K. Young. J. Polymer Sci., Polymer Phys. **19**, 6, 971 (1981).
- [6] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Гос. изд-во физ.-мат. лит., М. (1961). 604 с.
- [7] W.H. Stockmayer, C.E. Hecht. J. Chem. Phys. **21**, 11, 1954 (1953).
- [8] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М. (1966). 416 с.
- [9] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [10] C.W. Bunn. Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939).
- [11] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, М. (1975). 496 с.