

Низкоэнергетические либрационные возбуждения в стеклообразном полиметилметакрилате

© В.А. Рыжов

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

E-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 26 октября 2001 г.

В окончательной редакции 17 января 2002 г.)

Получены и проанализированы ИК- и рамановские спектры стеклообразного полиметилметакрилата в области $10\text{--}150\text{ см}^{-1}$. Сопоставление данных, полученных с помощью указанных методик, позволило отнести низкочастотную аномалию спектров („бозонный пик“) к либрационным колебаниям на участке основной цепи, соизмеримом с ее статистическим сегментом. Показана связь этих когерентных либрационных возбуждений с релаксационными процессами в полимерах.

Низкочастотная динамика стеклообразных твердых тел отличается от характерной для кристаллов и обладает рядом универсальных особенностей, обусловленных избыточной (относительно дебаевской) плотностью колебательных состояний (ПКС) [1,2]. Это явление было непосредственно зафиксировано в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [3]. ПКС вызывает отклонение температурной зависимости теплоемкости от закона T^3 , низкотемпературное плато в теплопроводности при $T \approx 5\text{--}20\text{ К}$ и появление „бозонного пика“ в ИК- и рамановских спектрах [4–6].

Общепризнано, что избыточная ПКС вызвана существованием квазилокальных колебательных мод [7,8]. Природа этих мод в настоящее время широко обсуждается. Ряд авторов полагает, что указанные моды представляют собой локальные колебания структурных образований: фракталов, доменов, нанонеоднородностей [9–11]. Другие приписывают их коррелированным колебаниям молекулярных кластеров или молекул: например, в кварце — крутильным колебаниям в цепочке из нескольких тетраэдров SiO_4 [8], в стеклюющихся жидкостях — вращательно-трансляционному движению молекул [12].

Рассматривается связь бозонного пика с релаксационными свойствами стеклообразных твердых тел [4,10].

Ранее в [13] на основании сравнительного изучения длинноволновых ИК- (ДИК-) и рамановских спектров эти низкоэнергетические колебательные возбуждения в стеклообразном полиметилметакрилате (ПММА) были отнесены к либрационному движению участков полимерной молекулы из нескольких мономерных звеньев. Настоящая работа является продолжением этих исследований.

1. Методики и результаты измерений

Образцы аморфного ПММА и его олигомеров со степенью полимеризации $n \cong 2, 7, 9$ и 50 синтезированы в ИХФ РАН методом каталитической передачи цепи

на молекулу порфирина кобальта [14]. Все они, кроме димера, были приготовлены в виде пленок толщиной от 10 до $100\text{ }\mu\text{m}$ для записи ДИК-спектров и в виде параллелепипедов с полированными гранями для получения рамановских спектров. Димер помещали в кювету с окнами из поли-4-метил-1-пентена, прозрачного в ДИК-диапазоне. Измерения проводились при двух температурах: комнатной и температуре жидкого азота.

ДИК-спектры регистрировались на однолучевых спектрометрах с дифракционными решетками: до 50 см^{-1} — на спектрометре, разработанном в ЛГУ [15] и модернизированном с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации [16], а от 50 до 150 см^{-1} — на спектрометре FIS-21 Hitachi. Разрешение при отношении сигнал/шум порядка 100 составляло $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Точность определения положения максимума полос была $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$. Коэффициент поглощения $k(\omega) = \ln(J/J_0)/t - t_0$ (где J и J_0 — пропускание образцов толщиной t и t_0 соответственно) измерялся с погрешностью от 5 до 10%.

Рамановские спектры записывались на двойном монохроматоре Ramalog-5 по 90° схеме рассеяния. Они возбуждались линией аргонового лазера 488 nm с мощностью в линии 0.1 W. Спектральная ширина щели составляла 2 см^{-1} . Экспериментальный спектр $I(\omega)$, усредненный по десяти сканированиям в диапазоне $10\text{--}200\text{ см}^{-1}$, нормировался с учетом спектральной функции прибора и частотного фактора рассеяния.

Для корректного сопоставления ДИК-спектров поглощения с экспериментальными рамановскими спектрами последние необходимо преобразовать с учетом бозе-фактора $N(\omega) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ и частотно-зависимого коэффициента $C(\omega)$ [17]. В аморфных полимерах $C(\omega)$ выше бозонного пика имеет почти линейную частотную зависимость, а при низких частотах $C(\omega) \approx \text{const}$ [18]. В первом случае спектру $k(\omega)$ соответствует спектр $I(\omega)/(N(\omega) + 1)$; во втором сопоставляются $k(\omega)$ и $I(\omega) \cdot \omega/(N(\omega) + 1)$ или $k(\omega)/\omega$ и $I(\omega)/(N(\omega) + 1)$.

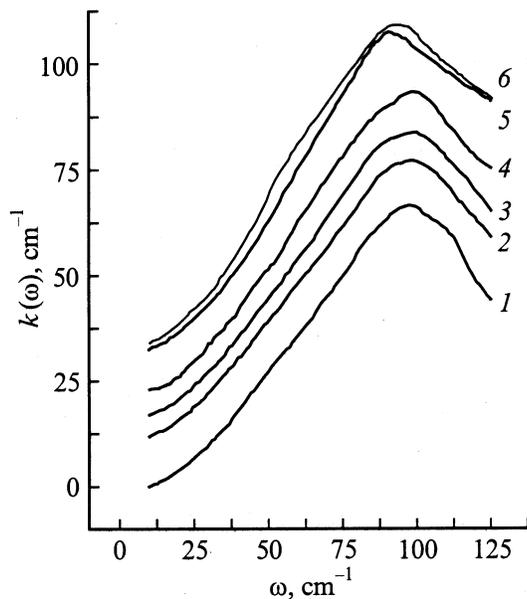


Рис. 1. ДИК-спектры ПММА (1) и его олигомеров с $n \cong 50$ (2), 9 (3), 7 (4) и 2 (5) при $T = 90$ К; 6 — $n = 2$ при $T = 293$ К. Спектры олигомеров смещены по оси ординат.

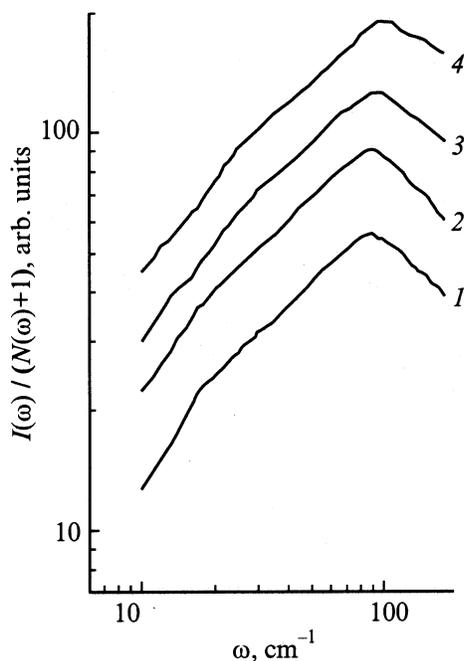


Рис. 2. Приведенные рамановские спектры ПММА (1) и его олигомеров с $n \cong 50$ (2), 9 (3) и 7 (4) при $T = 293$ К. Спектры олигомеров смещены по оси ординат.

На рис. 1 и 2 показаны полученные нами ДИК- и рамановские спектры ПММА и его олигомеров в диапазоне $10\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ в координатах $k(\omega)$ и $I(\omega)/(N(\omega)+1)$ соответственно. Они имеют типичный для низкочастотных спектров линейных аморфных полимеров вид широкой асимметричной полосы с максимумом при

$\sim 90\text{--}95\text{ cm}^{-1}$ и перегибом на ее низкочастотном крыле в области $15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$.

2. Обсуждение результатов

Проведенные ранее исследования ДИК-спектров низкомолекулярных веществ и полимеров позволяют отнести рассматриваемую полосу к поглощению, обусловленному либрацией (вращательными колебаниями) мономерных звеньев в макромолекулах ПММА, т. е. к поглощению по механизму Поли [19].

К такому же движению следует отнести и обсуждаемую полосу в рамановском спектре ПММА, имеющую сопоставимый контур и близкое по частоте положение максимума [20].

Незначительное уширение полосы и сдвиг ее максимума в сторону высоких частот в спектрах олигомеров, по-видимому, вызваны увеличением амплитуды и ангармоничности либрационных колебаний в низкомолекулярных аналогах ПММА.

Идентичность механизмов формирования полос в низкочастотных ИК- и рамановских спектрах конденсированных сред подтверждается многочисленными данными [21]. В одной из наиболее простых моделей, применяемых для анализа поглощения по механизму Поли [22], либрационное движение молекулы с моментом инерции (I) совершается в пределах образованной ее ближайшим окружением потенциальной ямы, имеющей форму $U(\varphi) = U_0 \sin^2 \pi\varphi/2\xi$, с круговой частотой

$$\omega = 2\pi c \omega_0 \cong \pi/\xi(U_0/2I)^{1/2}, \quad (1)$$

где U_0 — глубина ямы, ξ — ее полуугловая апертура (ширина на высоте, равной половине полного барьера), φ — амплитуда либрации.

Модель предсказывает положение максимума либрационной полосы в низкочастотных спектрах полярных и неполярных жидкостей. Найденные с ее помощью межмолекулярные барьеры либрационного движения соответствуют полученным другими методами [23].

Подобный подход для полимеров дает хорошее согласие с экспериментом при условии, что либратором является мономерное звено. В таких расчетах принимается, что либратор имеет форму шара с моментом инерции $I = 2/5(MR^2)$, где M — его молекулярная масса, а R — эквивалентный радиус.

В случае ПММА оценка размеров либратора по $\omega_0 = 95\text{ cm}^{-1}$ в выражении (1), исходящая из энергии активации δ -перехода [24] и наличия в макромолекулах ограниченных крутильных колебаний с амплитудой $10\text{--}15^\circ$, дает величину $R \approx 0.5\text{ nm}$, что близко к вандер-ваальсовскому радиусу мономерного звена.

Этот результат является дополнительным аргументом в пользу отнесения полосы с максимумом при $\approx 95\text{ cm}^{-1}$ в ДИК- и рамановских спектрах ПММА и его олигомеров к либрационному движению мономерного звена макромолекулы.

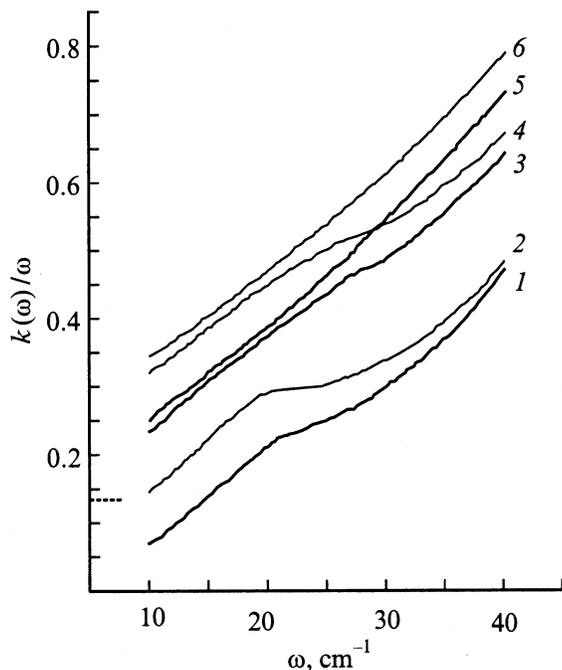


Рис. 3. Приведенные ДИК-спектры ПММА (1, 2), олигомера с $n \cong 7$ (3, 4) и олигомера с $n \cong 2$ (5, 6) при $T = 90$ (1, 3, 5) и 293 К (2, 4, 6). Спектры олигомеров смещены по оси ординат.

Обратимся к другой особенности ДИК- и рамановских спектров ПММА и его олигомеров — перегибу на низкочастотном крыле изучаемой полосы.

В исходном (экспериментальном) рамановском спектре ПММА частота максимума бозонного пика ω_{BP} имеет значение 16–18 cm^{-1} [25,26]. После „приведения“ экспериментального спектра в координаты $I(\omega)/(N(\omega) + 1) \sim \omega$ бозонный пик трансформируется в перегиб на низкочастотном крыле полосы на той же частоте — ω_{BP} (рис. 2).

Для сравнения приведенных рамановских спектров с ДИК-спектрами в диапазоне 10–40 cm^{-1} последние были переведены в координаты $k(\omega)/\omega \sim \omega$. Из рис. 3 видно, что в перестроенных ДИК-спектрах ПММА на частоте бозонного пика $\omega_{BP} \cong 18\text{--}22 \text{ cm}^{-1}$ также наблюдается аналогичный перегиб.

С целью выяснения молекулярной природы излома на низкочастотном крыле либрационной полосы рассмотрим приведенные ДИК- и рамановские спектры ПММА и олигомеров (рис. 2 и 3). Из них следует, что с увеличением молекулярной массы олигомера излом на полосе смещается в сторону низких частот. Зависимость его положения — ω_{BP} — от молекулярной массы олигомера, выраженной числом мономерных звеньев n , представлена на рис. 4. На эту же зависимость ложится и частота основного максимума полосы, обусловленной либрацией мономерного звена.

Это свидетельствует о том, что перегиб на низкочастотном крыле основной полосы тоже характеризует либрационное движение, которое, как показывает за-

висимость ω_{BP} от n , следует отнести к движению, в котором участвует несколько мономерных звеньев. График на рис. 4 позволяет оценить максимальное число звеньев цепи, вовлеченных в это либрационное движение. В случае ПММА и его олигомеров оно не превышает 5–7 мономеров.

Длину L такого участка основной цепи можно также определить, используя следующее выражение [25]:

$$L \cong v_t / \omega_{BP}, \quad (2)$$

где v_t — скорость звука для поперечных колебательных мод. Для ПММА $v_t \cong 1.42 \text{ km/s}$ [27]. Подставив в (2) это значение и значение частоты бозонного пика $\omega_{BP} = 16 \text{ cm}^{-1}$, находим, что в ПММА $L \cong 3 \text{ nm}$. Полученная величина отвечает длине участка полимерной цепи из шести мономерных звеньев и близка к размеру статистического сегмента Куна для ПММА [28].

Интересно, что линейные размеры области коллективных колебательных возбуждений и в других стеклообразных полимерах сопоставимы с размерами их статистических сегментов. Так, из анализа рамановских спектров стеклообразного полистирола (ПС) и его олигомеров [29,30] следует, что размер указанной области здесь составляет 6–8 мономерных звеньев (статистический сегмент ПС равен восьми звеньям [28]). Для полибутилена [30] и полипропиленгликоля [31] область коллективных колебательных возбуждений включает 11 и 7 мономерных звеньев соответственно, что также близко к величинам статистических сегментов для этих полимеров.

Если в выражение (2) подставить значение частоты максимума полосы ω_0 , то найденное значение длины участка полимерной молекулы оказывается равным 0.5 nm, т.е. длине мономерного звена в ПММА.

Итак, максимум полосы в ДИК- и рамановских спектрах ПММА и его олигомеров относится к либрациям мономерного звена, а излом на низкочастотном крыле этой полосы — к коррелированным крутильным колебаниям нескольких мономерных звеньев.

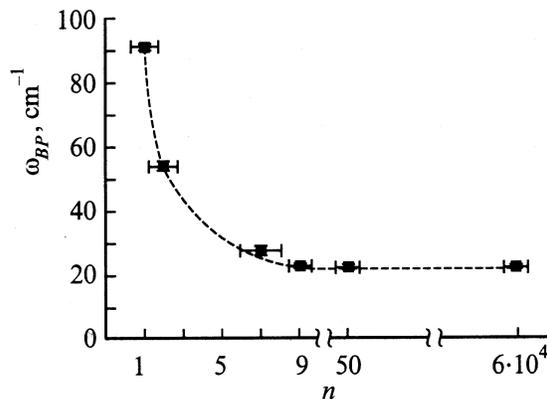


Рис. 4. Зависимость ω_{BP} от степени полимеризации, выраженной числом мономерных звеньев n .

Существенно, что найденный из частоты ω_{BP} в ДИК- и рамановских спектрах линейный размер области коррелированных либрационных возбуждений соответствует длине статистического сегмента — минимальному фрагменту полимерной цепи, необходимому для осуществления в ней поворотного-изомерного перехода. Движение участков такой длины, совершающееся в местах наименее плотной упаковки макромолекул, лежит в основе β -релаксации [28,32]. Оно является аналогом релаксации Джохари–Гольдштейна [33] в низкомолекулярных застеклованных жидкостях, которая заключается в переориентации молекулы под действием тепловых флуктуаций. При этом молекула преодолевает потенциальный барьер U_0 , сформированный ее ближайшим окружением.

β -переходу предшествует универсальный γ -процесс [34]: малоугловые крутильные колебания — либрация молекул, которая, как уже отмечалось, обуславливает появление полосы Поли в ДИК- и рамановских спектрах конденсированных сред на частоте ω_0 .

Таким образом, по низкочастотным ИК- и рамановским спектрам можно непосредственно определять как параметры либрационного движения, подготавливающего β -релаксацию, так и размеры участков полимерной цепи, вовлеченных в это движение при β -переходе.

Обратимся вновь к рис. 3. Из него видно, что интенсивность низкочастотного крыла (в области частот, меньших ω_{BP}) растет при повышении температуры. Подобный эффект ранее наблюдался в рамановских спектрах стеклообразных твердых тел [25,35]. Согласно этим исследованиям, увеличение интенсивности ниже ω_{BP} обусловлено растущим с температурой вкладом β -процесса. Следовательно, частота перегиба в ДИК- и рамановских спектрах ПММА соответствует, кроме того, и границе перехода от резонансного типа поглощения к релаксационному, когда число звеньев, вовлеченных в либрационное движение, оказывается достаточным для конформационной перестройки в полимерной цепи.

Таким образом, анализ ДИК- и рамановских спектров ПММА и его олигомеров показал следующее.

1) Изученная полоса — полоса Поли — относится к либрациям мономерного звена, обуславливающим универсальный γ -процесс (δ -переход в полимерной терминологии).

2) Найденная по частоте перегиба на низкочастотном крыле этой полосы ω_{BP} максимальная длина корреляционного участка макромолекулы близка к размеру статистического сегмента, движение которого лежит в основе релаксационного β -перехода.

3) Частоты ниже частоты бозонного пика ω_{BP} соответствуют релаксационной подвижности макромолекул, которая реализуется, когда число мономерных звеньев, вовлеченных в либрационное движение, становится достаточным для осуществления конформационного перехода в полимерной цепи.

В целом результаты проведенных исследований показывают, что сравнительное изучение ДИК- и рамановских спектров позволяет конкретизировать молекулярную природу квазилокальных мод, ответственных за избыточную плотность колебательных состояний в терагерцевом диапазоне.

Автор благодарит Е.В. Кобер за проведение измерений рамановских спектров и В.П. Рошупкина за предоставленные для исследования образцы.

Список литературы

- [1] Amorphous Solids. Low temperature properties / Ed. W.A. Philips. Springer-Verlag, Berlin–N.Y. (1981). 320 p.
- [2] В.К. Малиновский. ФТТ **41**, 5, 808 (1999).
- [3] K. Inoue, T. Kanaya, S. Ikeda, K. Kaji, K. Shibata, M. Misawa, J. Kiyonagi. J. Chem. Phys. **95**, 7, 5332 (1991).
- [4] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. ФХС **22**, 3, 204 (1996).
- [5] B. Grillo, J. Guissani. Phys. Rev. Lett. **78**, 12, 2401 (1997).
- [6] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. УФН **163**, 5, 119 (1993).
- [7] U. Buchenau, Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich, H.R. Schober. Phys. Rev. **B43**, 10, 5039 (1991).
- [8] S.D. Bembenek, B.B. Laird. J. Chem. Phys. **114**, 5, 2340 (2001).
- [9] T. Nakakyama, K. Yakubo, R.L. Orbach. Rev. Mod. Phys. **66**, 381 (1994).
- [10] E. Duval, A. Mermet, N.V. Surovtsev, A.J. Dionoux. J. Non-Cryst. Sol. **235–237**, 203 (1998).
- [11] V.K. Malinovsky, V.N. Novikov. Phys. Solid State **36**, 6, 1221 (1994).
- [12] T.S. Perova, J.K. Vij, D.N. Christensen, O.F. Nielsen. J. Mol. Struct. **79**, 3, 111 (1999).
- [13] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov, L.M. Egorova, E.V. Kober. 3rd Int. Meeting on Relaxation in Complex Systems. Vigo, Spain (1997). P. IV-4.
- [14] Б.Р. Смирнов, И.С. Морозова, А.П. Марченко. ДАН СССР **255**, 3, 608 (1980).
- [15] В.А. Рыжов, М.В. Тонков. В сб.: Молекулярная спектроскопия. Изд-во ЛГУ, Л. (1973). В. 2. С. 103.
- [16] Н.А. Чернявская, В.А. Согласнова, Н.В. Ершов, А.И. Галлактионов, Э.А. Тузов. ОМП **59**, 1, 63 (1992).
- [17] R. Shuker, R.W. Gammon. Phys. Rev. Lett. **25**, 2, 222 (1970).
- [18] A.P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick, A. Wischnewski. Phys. Rev. **B52**, 14, 9815 (1995).
- [19] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. Adv. Pol. Sci. **114**, 43 (1994).
- [20] F. Viras, T.A. King. Polymer **25**, 6, 899 (1984).
- [21] В.С. Либов, Т.С. Перова. Тр. ГОИ (СПб) **81**, 215 (1992).
- [22] I.W. Larkin. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **69**, 6, 1278 (1973).
- [23] M.W. Evans, G.J. Evans, W.T. Coffey, P. Gricolini. Molecular Dynamics and Theory of Band Spectra. Wiley-Interscience, N.Y. (1982). 866 p.
- [24] В.А. Рыжов, В.А. Берштейн. Высокомолекуляр. соединения **A31**, 3, 451 (1989).
- [25] В.А. Багрянский, В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, Л.М. Пушасев, А.П. Соколов. ФТТ **30**, 8, 2360 (1988).

- [26] V.N. Novikov, A.P. Sokolov, B. Stube, N.B. Surovtsev, E. Duval, A. Mermet. *J. Chem. Phys.* **107**, 4, 1057 (1997).
- [27] A.P. Sokolov, A. Kisliuk, M. Soltwisch, D. Quitmann. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 10, 1540 (1992).
- [28] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. *Химия*, Л. (1990). 255 с.
- [29] R.J. Spells, I.W. Shepherd. *J. Chem. Phys.* **66**, 3, 1424 (1977).
- [30] U. Buchenau, C. Pecharremann, R. Zorn, B. Frick. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4, 659 (1996).
- [31] R. Bergman, C. Svanberg, D. Andersson, A. Brodin, L.M. Torell. *J. Non-Cryst. Sol.* **235–237**, 225 (1998).
- [32] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. Физическая кинетика макромолекул. *Химия*, Л. (1986). 272 с.
- [33] G.P. Johari, M. Goldstein. *J. Chem. Phys.* **55**, 10, 4245 (1971).
- [34] C.J. Reid, M.W. Evans. *J. Chem. Phys.* **76**, 5, 2578 (1982).
- [35] N.V. Surovtsev, J.A. Wiedersich, V.N. Novikov, E. Rossler, A.P. Sokolov. *Phys. Rev.* **B58**, 22, 14 888 (1998).