

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. Ю. Ф. Забашта

ТРЕХФОНОННЫЕ НОРМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ

Установлено существование двух типов трехфононных нормальных процессов в кристаллизующихся полимерах, протекающих с участием и без участия локализованных фононов. Первый обусловлен характерной структурой кристаллизующихся полимеров, представляющей собой чередование кристаллических и аморфных областей. Фононы, принимающие участие в процессах первого типа, локализованы в кристаллах. Процесс второго типа, протекающий без участия локализованных фононов, — это трехфононный процесс, наблюдаемый и в других твердых телах. Рассчитаны времена релаксации этих процессов. Проведено сопоставление с экспериментальными данными по диэлектрической релаксации в ПЭ. Обнаружен пик, который может быть отнесен к трехфононному процессу с участием локализованных фононов.

Как известно, тепловые колебания частиц твердого тела представляют собой наложение нормальных колебаний, распространяющихся по твердому телу в виде плоских волн с волновыми векторами \mathbf{k} и частотами ω . Каждой такой волне ставится в соответствие определенный сорт фононов — квазичастиц с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ и энергией $\hbar\omega$ ($\hbar=\hbar/2\pi$, \hbar — постоянная Планка) [1].

Среднее число фононов данного сорта n изменяется со временем, стремясь к своему равновесному значению n_0 . Указанный процесс называют колебательной релаксацией или фононным релаксационным процессом. Кинетика последнего описывается уравнением $dn/dt=-(n-n_0)/\tau$, где t — время, τ — время релаксации.

Рассматриваемый процесс протекает за счет фонон-фононных столкновений. Если в столкновении участвуют три фона, то релаксационный процесс называют трехфононным.

При указанных столкновениях должно выполняться правило отбора, которое, если принять обозначение

$$\Delta\omega = \begin{cases} \omega - \omega' - \omega'' \\ \omega - \omega' + \omega'', \end{cases} \quad (1)$$

где ω , ω' , ω'' — частоты фононов, участвующих в столкновении, записывается в виде

$$\Delta\omega = 0 \quad (2)$$

Нормальным трехфононным называют процесс, протекающий за счет трехфононных столкновений, для которых кроме условия (2) выполняется дополнительное правило отбора. Его, если принять обозначение

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'', \quad (3)$$

где \mathbf{k} , \mathbf{k}' , \mathbf{k}'' — волновые векторы фононов, участвующих в столкновении, — можно записать в виде

$$\Delta\mathbf{k} = 0 \quad (4)$$

Колебательную релаксацию изучали в основном на примере идеальных кристаллов. Кристаллизующиеся полимеры (КП) содержат, как правило, заметную долю аморфного материала. Поэтому представляет интерес исследовать колебательную релаксацию, в частности нормальные трех-

фононные процессы для КП, поскольку известно, что этот вопрос в литературе не поднимался.

Наличие аморфного материала в КП заставляет отнести их к неоднородным средам. Вследствие рассеяния на неоднородностях упругие волны затухают, что отражается в появлении множителя $\exp(-\alpha r)$ в формуле для смещения (α – коэффициент затухания, r – расстояние от центра возбуждения). При этом величина α^{-1} играет роль радиуса локализации – размера области, в которой заключено рассматриваемое нормальное колебание.

Если обозначить через R размер исследуемой системы, то колебания, для которых $\alpha^{-1} > R$, следует отнести к делокализованным, а колебания, удовлетворяющие условию $\alpha^{-1} < R$, – к локализованным. Соотношение

$$\alpha^{-1} \sim R \quad (5)$$

определяет нижнюю границу χ волновых чисел делокализованных фононов.

Последние относятся к длинноволновым, поэтому для них выполняется условие $kL \ll 1$, где L – характерный размер неоднородности, равный в данном случае размеру кристаллита. В силу указанного условия рассеяние делокализованных фононов является рэлеевским, и поэтому $\alpha \sim k^4$. Используя соображения размерности, получаем выражение $\alpha \sim L^3 k^4$, подстановка которого в соотношение (5) приводит к результату

$$\chi \sim (RL^3)^{-1/4} \quad (6)$$

В экспериментальных исследованиях релаксационных свойств, как правило, применяют образцы с размерами порядка сантиметров, что позволяет записать $R \sim 1$ см. Используя также известную числовую оценку $L \sim 100$ Å, из выражения (6) получаем

$$\chi L \sim 0.01 \quad (7)$$

Колебания, для которых удовлетворяется неравенство $k > \chi$, относятся к локализованным. Часть из них с частотами, близкими к верхней границе Ω спектра скелетных колебаний, как показано в работах [2, 3], локализована в пределах отдельных кристаллитов. Говоря о локализованных фононах в дальнейшем, будем иметь в виду именно эти – последние колебания.

Поскольку локализованные фононы «заперты» в конечной области с размером L , при столкновении с их участием правила отбора (2) и (4) выполняются не строго, а именно указанные формулы заменяются соотношениями

$$\Delta\omega \sim c_r/L \quad (8)$$

$$\Delta k \sim 1/L \quad (9)$$

(c_r – групповая скорость локализованных фононов).

Поскольку частота ω последних близка к верхней границе Ω спектра, являющейся критической точкой, для которой выполняется условие $d\omega/dk = 0$, групповая скорость c_r удовлетворяет соотношению

$$c_r \approx \frac{d^2\omega}{dk^2} \Big|_{k=k_0} (k - k_0), \quad (10)$$

где $k_0 \sim 1/a$ – волновое число, соответствующее критической точке, a – среднее расстояние между звенями, равное ~ 1 Å.

Используя соображения размерности, записываем

$$\frac{d^2\omega}{dk^2} \Big|_{k=k_0} \sim \Omega/k_0^2 \sim \Omega a^2 \quad (11)$$

$$\Omega \sim ck_0 \sim c/a \quad (12)$$

(c – скорость звука).

В силу локализации фононов в области размера L их волновое число изменяется «порциями» порядка $1/L$. При этом, поскольку частота этих

фононов близка к Ω и, следовательно, волновое число близко к k_0 , справедлива оценка

$$k_0 \sim 1/L \quad (13)$$

Подставляя соотношения (11) и (13) в формулу (10), получаем выражение

$$c_r \sim \Omega a^2 / L, \quad (14)$$

которое позволяет переписать соотношение (8) в виде

$$\Delta\omega \sim \Omega a^2 / L^2 \quad (15)$$

В силу существования двух видов фононов (локализованных и делокализованных) в принципе возможны три типа трехфононных процессов: когда сталкиваются фононы одного вида (локализованные или делокализованные) или фононы разных видов (локализованные с делокализованными). Обозначим указанные типы как L -, D - и LD -процессы. Не все из этих процессов разрешены правилами отбора.

Поскольку локализованные фононы имеют частоту порядка Ω , при столкновении таких фононов неопределенность частоты $\Delta\omega$ в силу тождества (1) имеет тот же порядок. Правила отбора (15) при этом не выполняются: L -процессы запрещены. D -процессы разрешены: их существование определяется традиционными правилами отбора (2) и (4).

Для LD -процессов в силу условия (7) и соотношения

$$\omega'' = ck'', \quad (16)$$

связывающего частоту ω'' и волновое число k'' делокализованных фононов, правила отбора (9), (15) можно удовлетворить практически для всех значений ω'' и k'' в случае, если в столкновении участвуют один делокализованный и два локализованных фонона, волновые векторы которых \mathbf{k} и \mathbf{k}' направлены противоположно друг другу

$$\mathbf{k} = -\mathbf{k}' \quad (17)$$

Общая формула для времени релаксации τ_k трехфононного процесса [1] записывается в виде

$$\tau_k^{-1} = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{|F_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''}|^2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}}{\operatorname{sh} \frac{\hbar\omega'}{2k_B T} \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega''}{2k_B T}} \Delta_1(\Delta\omega), \quad (18)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура; $\Delta_1(\Delta\omega)$ — функция, определяемая соотношением

$$\Delta_1(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega' - \omega'') + 2\delta(\omega - \omega' + \omega'')$$

Здесь δ — дельта-функция, $F_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} = F$ — матричный элемент возмущения, определяемый выражением

$$F^2 \sim \frac{g^2 \hbar^3 (\sin ka + \sin k'a + \sin k''a)^2}{m^3 N \omega' \omega''} \delta(\Delta\mathbf{k}), \quad (19)$$

где g — ангармоническая константа, m — масса звена, N — число звеньев в системе.

Используя равенство (17), получаем

$$(\sin ka + \sin k'a + \sin k''a)^2 \sim (k''a)^2 \quad (20)$$

Поскольку $\omega, \omega' \sim \Omega$, то в силу соотношения (12) записываем

$$\omega, \omega' \sim c/a \quad (21)$$

Верхняя граница частот делокализованных фононов $\omega_r'' = c\chi$, если принять известную для КП [4] оценку $c \sim 10^3$ м/с, оказывается равной $\omega_r'' \sim 10^9$ с⁻¹. Соответственно для температур $T \geq 1$ К выполняется неравенст-

во $\hbar\omega'' \ll 2k_B T$, что позволяет записать

$$\sinh \frac{\hbar\omega''}{2k_B T} \approx \frac{\hbar\omega''}{2k_B T} \quad (22)$$

Подставляя формулы (17), (20) – (22) в выражения (18), (19), получаем для времени релаксации τ_{LD} LD-процесса соотношение

$$\tau_{LD}^{-1} \sim \frac{k_B T}{mN} \left(\frac{g}{\rho c^2} \right)^2 \frac{1}{ca^2} \delta(\Delta\omega) \sum_{\mathbf{k}'}, \quad (23)$$

где $\rho = m/a^3$ – плотность КП.

Величина $\sum_{\mathbf{k}'} \sim N(\chi a)^3$ равна количеству состояний, содержащихся в области обратного пространства, которая представляет собой сферу с радиусом χ . Поэтому справедливо выражение

$$\sum_{\mathbf{k}'} \sim N(\chi a)^3 \quad (24)$$

Согласно формуле (15), дельта-функция $\delta(\Delta\omega)$ фактически является кривой с максимумом конечной ширины $\Delta\omega$. В соответствии с известным свойством дельта-функции должно выполняться условие $\Delta\omega\delta(\Delta\omega) \sim 1$, откуда в силу соотношения (15) следует формула

$$\delta(\Delta\omega) \sim L^2/ca \quad (25)$$

Подставляя выражения (24) и (25) в формулу (23), получаем

$$\tau_{LD}^{-1} \sim \frac{c}{a} \frac{k_B T}{mc^2} \left(\frac{g}{\rho c^2} \right)^2 \left(\frac{L}{a} \right)^2 (\chi a)^3 \quad (26)$$

Как известно [5], константа g связана с постоянной Грюнайзена Γ соотношением $(g/\rho c^2) \sim \Gamma$. Последняя имеет порядок единицы.

Учитывая, что $m \sim 10^{-26}$ кг, и используя ранее приведенные числовые значения величин, получаем

$$\tau_{LD}^{-1} \sim 10^3 T \quad (27)$$

Используя методику расчета, изложенную в работе [5], получаем для наименьшего времени релаксации τ_D D-процесса выражение

$$\tau_D^{-1} \sim \frac{c}{a} \frac{k_B T}{mc^2} \left(\frac{g}{\rho c^2} \right)^2 (\chi a)^4 \quad (28)$$

Сравнивая формулы (25) и (26), записываем

$$\tau_D^{-1} \sim \beta \tau_{LD}^{-1}, \quad (29)$$

где

$$\beta = \chi a \left(\frac{a}{L} \right)^2 \sim 10^{-8} \quad (30)$$

Сопоставляя формулы (27), (29) и (30), получаем

$$\tau_D^{-1} \sim 10^{-5} T \quad (31)$$

Как известно [6], при рассмотрении ангармонических эффектов в качестве малого параметра выступает число Маха – отношение скорости смещения к скорости распространения возмущения. Для D-процессов – это величина $\gamma_D = v/c$, для LD-процессов – величина $\gamma_{LD} = v/c$, где v – скорость смещения для делокализованных колебаний.

С помощью введенных параметров можно фактически «на пальцах» получить оценки времен релаксации. Согласно работе [7], в разложении времени релаксации по малому параметру первый, отличный от нуля

член — квадратичный, что позволяет записать формулы

$$\tau_{LD}^{-1} \sim v_{LD} \langle \gamma_{LD}^2 \rangle, \quad \tau_D^{-1} \sim v_D \langle \gamma_D^2 \rangle,$$

где $\langle \dots \rangle$ — оператор усреднения, $v_{LD} \sim \Omega \sim c/a$ и $v_D \sim c\chi$ — характерные частоты соответствующих процессов.

Время релаксации LD -процесса оказывается равным

$$\tau_{LD}^{-1} \sim \Omega \frac{\langle v^2 \rangle}{c_f^2} \quad (32)$$

Учитывая, что один фонон вносит в величину $\langle v^2 \rangle$ вклад $k_B T / mN$, а число делокализованных фононов определяется формулой (24), получаем $\langle v^2 \rangle = k_B T (\chi a)^3 / m$. При этом формула (32) оказывается практически совпадающей с выражением (26), если учсть еще соотношение (14).

Аналогичное совпадение получается и для формулы (28).

Предыдущими рассуждениями установлено, что в КП должны существовать два типа трехфононных нормальных процессов: D и LD -процессы, которые протекают с участием или без участия локализованных фононов. Существование первых не является чем-то неожиданным: такие процессы имеют место в любом твердом теле. Новой чертой этих процессов, характерной для КП, является ограниченность частот величиной ω_g'' , гораздо меньшей, чем граница спектра Ω .

LD -процесс не имеет аналогов в других твердых телах — это специфичный для КП процесс. Вывод о его существовании — основной результат проведенных расчетов.

Как проверить справедливость выводов о существовании упомянутых трехфононных процессов? Для этой цели имеются формулы для обратных времен релаксации. Необходимо расчетным значениям этих величин, полученным по формулам (26), (28), поставить в соответствие их экспериментальные значения.

Фононный, как и любой другой релаксационный процесс, обуславливает появление соответствующего максимума на температурной (или частотной) зависимости мнимой составляющей комплексной восприимчивости (податливости, диэлектрической проницаемости и др.). Положение релаксационного максимума на температурной (или частотной) шкале определяется, как известно, соотношением $\Omega_e \sim \tau^{-1}$, где Ω_e — частота внешнего поля, на которой наблюдается максимум. Таким образом, если максимум связан с каким-либо из рассмотренных фононных процессов, то поведение соответствующей ему частоты должно следовать формулам (26) или (28).

Как видно из упомянутых формул, отличительной чертой фононных процессов, резко отделяющей их от остальных релаксационных процессов, является линейная связь между частотой и температурой релаксационного максимума.

Как только обнаружен максимум, обладающий таким свойством, возможно дальнейшее уточнение его природы, в частности получение ответа на вопрос о типе фононного процесса. Этой цели служат формулы (27) и (31), позволяющие определить порядок частоты максимума при данной температуре. То обстоятельство, что частоты максимумов, обусловленных D - и LD -процессами, различаются на 8 порядков, существенно упрощает выбор между указанными типами фононных процессов.

Согласно данным работы [8], для ПЭ на температурной зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости при $T \sim 1$ К и $\Omega_e \sim \sim 10^3$ с⁻¹ существует максимум. Зависимости частоты Ω_e этого максимума от температуры для материала с плотностью $\rho = 918, 930$ и 960 кг/м³ представлены на рис. 1. Указанные зависимости, как это видно, носят линейный характер. Следовательно, рассматриваемый максимум обусловлен фононным процессом.

Согласно числовым данным рис. 1, частота максимума, а следовательно, и обратное время релаксации — величина $\sim 10^3$ с⁻¹. Подставляя $T \sim 1$ К в формулы (27), (31), убеждаемся в том, что наблюдаемый максимум обусловлен LD -процессом.

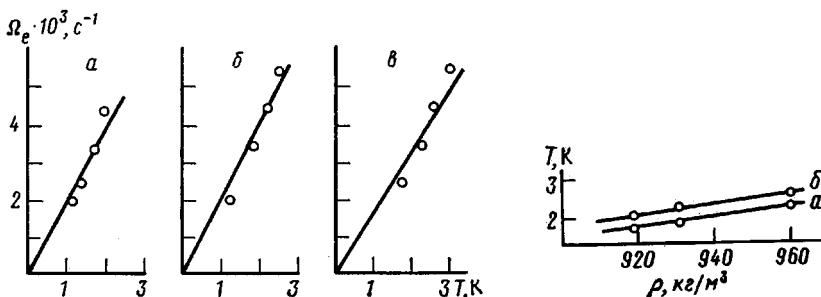


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость между температурой T и частотой максимума Ω_e мнимой составляющей диэлектрической проницаемости для ПЭ с $\rho=918$ (а), 930 (б) и 960 кг/м³ (в)

Рис. 2. Зависимость температуры T максимума мнимой составляющей диэлектрической проницаемости ПЭ от плотности при постоянной частоте $\Omega_e \cdot 10^{-3}=3,42$ (а) и $4,42 \text{ с}^{-1}$ (б)

По-видимому, определение порядка обратного времени релаксации и установление пропорциональности указанной величины температуре – это все, что можно «выжать» из предлагаемого расчета. Последний проводили с точностью до порядка, поэтому было бы слишком большим преувеличением надеяться с помощью формул (26)–(31) количественно описать сравнительно небольшие изменения времени релаксации (рис. 1), вызванные изменением плотности.

Однако качественное объяснение упомянутых изменений можно дать, по-прежнему основываясь на представлениях о локализации фононов в КП. Согласно формуле (32), единственная величина, посредством которой плотность может оказывать влияние на время релаксации, – это групповая скорость локализованных фононов c_r : величина Ω – верхняя граница спектра фононов, распространяющихся в кристаллическом материале, по своему физическому смыслу должна оставаться неизменной. Тот способ, который применялся в данной работе для оценки χ , дает право считать, что и указанная величина, а следовательно, и $\langle v^2 \rangle$, не зависят от изменений плотности.

Групповая скорость обращается в нуль при частоте Ω . Чем дальше от этой частоты (чем шире интервал частот локализованных фононов), тем больше c_r . В свою очередь указанный интервал тем шире, чем больше фононов локализовано в кристаллите. Количество последних увеличивается с ростом различия между плотностями аморфных и кристаллических областей (в предельном случае, когда такое различие отсутствует, число локализованных фононов обращается в нуль).

Известно [9], что при отжиге, который, вообще говоря, ведет к увеличению общей плотности материала, плотность аморфных областей уменьшается. Таким образом, увеличение плотности материала, приводящее к росту различия между плотностями аморфных и кристаллических областей, имеет своим следствием увеличение c_r , а следовательно, и увеличение температуры максимума при постоянной частоте. Увеличение температуры максимума с увеличением плотности при постоянной частоте внешнего воздействия подтверждается экспериментом [8] (рис. 2).

Приведенное сопоставление расчета с экспериментом позволяет, по мнению автора, утверждать, что максимум, обнаруженный в работе [8], обусловлен LD-процессом, подтверждая тем самым реальность локализованных фононов и особенностей их поведения, предсказываемых проведенным расчетом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л., 1963. 312 с.
- Забашта Ю. Ф. // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 1. С. 112.
- Забашта Ю. Ф. // Композиционные полимерные материалы. 1985. № 26. С. 19.

4. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1972. 290 с.
5. Могилевский Б. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников. М., 1972. 536 с.
6. Исакович М. А. Общая акустика. М., 1973. 495 с.
7. Кунн Ф. М. Статистическая физика и термодинамика. М., 1981. 351 с.
8. Heysek O., Müller F. H. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1973. В. 251. № 6. S. 383.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М., 1979. 574 с.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
30.09.88

Yu. F. Zabashta

TRIPHONONE NORMAL PROCESSES IN CRYSTALLIZABLE
POLYMERS

S u m m a r y

The existence of two types of triphonone normal processes in crystallizable polymers proceeding with and without participation of localized phonone has been proved. The first type is related with the characteristic structure of crystallizable polymers consisting of alternating crystalline and amorphous regions. Phonones participating in processes of the first type are localized in crystallites. The process of the second type proceeding without participation of localized phonones is a triphonone process observed also in other solids. The relaxation times of these processes have been calculated and compared with experimental data on dielectrical relaxation in PE. The peak which can be referred to the triphonone process with participation of localized phonones is observed.