УДК 541.64

© 1990 г. Ю. Ф. Забашта

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ФОНОНАМИ

Предложено соотношение, связывающее продольный размер кристаллита в аморфно-кристаллических полимерах с волновым числом продольных акустических колебаний.

В спектре комбинационного рассеяния (КР) аморфно-кристаллических полимеров наблюдают полосы, частоты которых Ω ($\sim 10^{12}$ с$^{-1}$) зависят от продольного размера кристаллита L. Указанные полосы принято относить к продольным акустическим колебаниям кристаллита с волновым числом $k \sim 1/L$ [1]. Аналитический вид соотношения, связывающего Ω и L, неизвестен. В данном сообщении предпринята попытка восполнить этот пробел.

Частоту нормального колебания Ω рассчитаем по формуле Рэлея [2]

$$\Omega = \left(\frac{2W}{\sum\limits_{\mathbf{x}} m(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x})^2} \right), \tag{1}$$

где $\mathbf{x}$ — радиус-вектор, определяющий положение равновесия частицы с массой $m(\mathbf{x})$; $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ — амплитуда колебаний этой частицы; W — наибольшее значение потенциальной энергии нормального колебания.

Условие $kL \sim 1$ позволяет использовать в расчете континуальную модель. Представим кристаллит в виде цилиндра длиной L с осью z, параллельной направлению цепей в кристаллите. Диаметр цилиндра обозначим через $2R$. Окружение кристаллита будем моделировать неоднородной (с характерным размером неоднородности B) сплошной средой, эффективные плотность ρ и модуль упругости E которой равны соответствующим величинам, определяемых из эксперимента для данного полимера.

Из литературы известны [3, 4] соотношения

$$\rho/\rho_0 \approx 1, \quad E/E_0 = \alpha \ll 1, \tag{2}$$

где E_0, ρ_0 — соответственно продольный модуль и плотность кристаллита.

По определению $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ — решение волнового уравнения, операторная запись которого имеет вид $\hat{\mathbf{P}}\mathbf{u}=0$. Разлагая оператор $\hat{\mathbf{P}}$ и смещение $\mathbf{u}$ в ряд по малому параметру α ($\hat{\mathbf{P}}=\hat{\mathbf{P}}+\alpha\hat{\mathbf{P}}'$, $\mathbf{u}=\mathbf{u}_0+\alpha\mathbf{u}'$) и подставляя полученные выражения в волновое уравнение, записываем $\hat{\mathbf{P}}_0\mathbf{u}=-\alpha\hat{\mathbf{P}}'\mathbf{u}_0-\hat{\mathbf{P}}_0\alpha\mathbf{u}'+\ldots$

Последнее уравнение будем решать методом итераций. В качестве нулевого приближения $\mathbf{u}_0$ выберем решение уравнения $\hat{\mathbf{P}}_0\mathbf{u}_0=0$.

Оператор $\hat{\mathbf{P}}_0$ характеризует кристаллит, на границах которого нагрузка отсутствует. Поэтому для рассматриваемых колебаний нулевое приближение внутри кристаллита имеет вид

$$u_{0z} = A\cos\frac{s\pi}{L}z, \quad u_{0r}=0 \quad (0<z<L,\ r<R), \tag{3}$$

где $s=1, 2, 3, \ldots$

Вследствие рассеяния на неоднородностях колебания, возбуждаемые в кристаллите, затухают в окружающей среде. Поэтому для последней в нулевом приближении записываем, сохраняя непрерывность смещения

на границе кристаллита,

$$\begin{gathered} u_{0z}=A\exp(z/l),\quad u_{0r}=0\ (z<0) \\ u_{0z}=A\exp[-(z-L)/l],\quad u_{0r}=0\ (z>0) \\ u_{0z}=A\cos(s\pi z/L)\exp[-(r-R)/l] \\ u_{0r}=0\ (0<z<L,\ r>R), \end{gathered} \tag{4}$$

где l — длина затухания.

Подставляя соотношения (3), (4) в формулу (1), с учетом формул (2) получаем искомое выражение

$$\Omega=(qE_0/\rho_0)^{1/2}s\pi/L, \tag{5}$$

где

$$q=(1+2{,}2l/L+l/4\pi R)^{-1} \tag{6}$$

В качестве неоднородностей среды, окружающей данный кристаллит, выступают другие кристаллиты. Их объем $V=\pi R^2L$, концентрация $n=\varkappa/V$. Эффективный размер неоднородности $B=V^{1/3}$. Вследствие хаотичности в расположении неоднородностей справедлива [5] формула $l=(n\sigma)^{-1}$, где σ — сечение рассеяния на неоднородности. В силу условия $kB\sim1$ выполняется соотношение $\sigma\sim B^2$ [5], что приводит к формуле $l\approx\varkappa V^{1/3}$, где $\varkappa$ — степень кристалличности.

Подставляя последнее выражение в формулу (6), получаем

$$q=\left\{1+\frac{\pi^{1/3}}{\varkappa}\left[2{,}2\left(\frac{R}{L}\right)^{2/3}+\frac{1}{4\pi}\left(\frac{L}{R}\right)^{1/3}\right]\right\}^{-1}. \tag{7}$$

Формула (5) отличается от аналогичной формулы, встречающейся в литературе [6], наличием множителя q, учитывающего влияние окружающей среды.

Для закаленного ПЭ в литературе приведены экспериментальные данные: $E_0=240$ ГПа [3], $\varkappa=0{,}63$, размеры кристаллита $L=120$ Å, $L_{100}=262$ Å, $L_{010}=594$ Å [4], $\Omega=27$ см$^{-1}$ [1]. Поперечный размер кристаллита $2R$ определим как половину суммы $L_{100}+L_{010}$. Подставляя указанные числовые значения в формулы (7) и (5), получаем $s=3$. Следовательно, наблюдаемая полоса КР-спектра обусловлена продольным колебанием с длиной волны $2L/3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хэндра П. Дж.* // Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М., 1980. С. 72.
2. *Рэлей Дж.* Теория звука. Т. 1. М., 1955. 504 с.
3. *Сакурада И., Ито Т., Накамае К.* // Химия и технология полимеров. 1964. № 10. С. 19.
4. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М., 1976. 603 с.
5. *Исакович М. А.* Общая акустика. М., 1973. 495 с.
6. *Шиманучи Т.* // Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М., 1980. С. 60.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
22.06.89