

УДК 541.64:539(199+3)

О ТЕПЛОВОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

© 1995 г. Р. Х. Сабиров

Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119432 Москва, ул. М. Пироговская, 1

Поступила в редакцию 22.02.94 г.

Для модели одномерной атомной цепочки исследовано тепловое расширение полимерной цепочки под действием внешней растягивающей силы. Такая ситуация может наблюдаться для полимерных цепей в аморфно-кристаллических полимерах. Расчет показывает, что внешняя сила существенно влияет на тепловое расширение, усиливая его по двум причинам. Во-первых, при этом резко возрастает роль ангармонизма, во-вторых, существование внешней силы значительно расширяет область применимости высокотемпературного приближения. Для удлинения цепочки получено выражение, зависящее как от температуры, так и от внешней силы.

Многие полимерные цепи в аморфной прослойке аморфно-кристаллического полимера находятся в нагруженном состоянии. В связи с этим представляет интерес вопрос об их тепловом расширении при нагревании образца. Особенность задачи здесь заключается в том, что на концы полимерной цепочки действует растягивающая сила и по этой причине периодические граничные условия не могут быть использованы в расчете.

Простейшей моделью полимера является одномерная атомная цепочка. Рассмотрим такую цепочку, на концы которой действует постоянная растягивающая сила F . Гамильтониан системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N p_n^2 + \sum_{n=1}^{N-1} \varphi(R_{n+1} - R_n) - F \sum_{n=1}^{N-1} (R_{n+1} - R_n), \quad (1)$$

где p_n и R_n – импульс и координата n -го атома массой m , $\varphi(R_{n+1} - R_n)$ – потенциал взаимодействия соседних атомов, первый член в уравнении – суммарная кинетическая энергия N атомов цепочки. Разложим межатомный потенциал в ряд Тейлора около положения равновесия a при $F = 0$:

$$\varphi(R_{n+1} - R_n) = \varphi(a) + \frac{\alpha}{2} (R_{n+1} - R_n - a)^2 - \beta (R_{n+1} - R_n - a)^3 + \dots \quad (2)$$

Здесь α – упругая постоянная, β – константа ангармонизма третьего порядка.

Следуя работам [1, 2], ограничиваясь учетом лишь кубического ангармонизма в выражении (2), можно получить

$$\begin{aligned} \varphi(R_{n+1} - R_n) - F(R_{n+1} - R_n) &= \\ &= \varphi(a_0) + \frac{\alpha^*}{2} (R_{n+1} - R_n - a - a_0)^2 - \\ &\quad - \beta (R_{n+1} - R_n - a - a_0)^3, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha^* &= \alpha \sqrt{1 - \frac{F}{F^*}}, \quad a_0 = \frac{\alpha}{6\beta} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{F}{F^*}} \right), \\ F^* &= \frac{\alpha^2}{12\beta}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует, что при $F = F^*$ имеет место чисто механическое разрушение атомной цепочки, а величина a_0 характеризует чисто силовое удлинение атомной связи, причем при $\beta = 0$ оно равно F/α .

Вместо координат атомов R_n в расчет удобно ввести их смещения x_n из положения равновесия, определяемого величиной $a + a_0$, согласно формуле

$$R_{n+1} - R_n = a + a_0 + x_{n+1} - x_n. \quad (5)$$

Тогда, на основе выражений (2), (3) и (5) с точностью до несущественных постоянных слагаемых гамильтониан можно представить в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N p_n^2 + \\ &+ \sum_{n=1}^{N-1} \left[\frac{1}{2} \alpha^* (x_{n+1} - x_n)^2 - \beta (x_{n+1} - x_n)^3 \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Систему, описываемую гамильтонианом (6), формально можно рассматривать как конечную атомную цепочку со свободными концами. Реально действующую на концы цепочки силу F учли, введя перенормировку упругой постоянной, нового межатомного положения равновесия и глубины потенциала, описываемого постоянной $\phi(a_0)$ в формуле (3), явный вид которой нас не интересует. Однако следует иметь в виду, что действующая на концы цепочки сила F не может исчезнуть при тепловом расширении. Эта сила – неотъемлемая часть системы.

Тепловое расширение цепочки (именно теплое, а не механическое, связанное с действием силы F) можно представить в виде

$$\Delta L = \langle x_N - x_1 \rangle = \sum_{n=1}^{N-1} \langle x_{n+1} - x_n \rangle, \quad (7)$$

где угловые скобки означают термодинамическое усреднение. Поскольку в термодинамическом равновесии средняя сила $\langle p_n \rangle$, действующая на любой атом, равна нулю, должно выполняться хорошо известное из квантовой механики соотношение

$$i\hbar \langle \dot{p}_n \rangle = \langle [p_n, \mathcal{H}] \rangle = -i\hbar \left\langle \frac{\partial}{\partial x_n} \mathcal{H}(x_1, \dots, x_N) \right\rangle = 0. \quad (8)$$

Здесь точка над p_n означает операцию производной по времени, квадратные скобки – коммутатор, \hbar – постоянная Планка. Из выражений (6) и (8) следует

$$\begin{aligned} \alpha^* \langle x_{n+1} - x_n \rangle - 3\beta \langle (x_{n+1} - x_n)^2 \rangle &= \\ &= \alpha^* \langle x_n - x_{n-1} \rangle - 3\beta \langle (x_n - x_{n-1})^2 \rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

когда

$$n = 2, 3, \dots, (N-1),$$

а также

$$\begin{aligned} \alpha^* \langle x_2 - x_1 \rangle - 3\beta \langle (x_2 - x_1)^2 \rangle &= 0, \\ \alpha^* \langle x_N - x_{N-1} \rangle - 3\beta \langle (x_N - x_{N-1})^2 \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Сравнивая формулы (9) и (10), можно заключить, что

$$\alpha^* \langle x_{n+1} - x_n \rangle - 3\beta \langle (x_{n+1} - x_n)^2 \rangle = 0. \quad (11)$$

при $n = 1, 2, \dots, (N-1)$.

Принимая во внимание уравнения (7) и (11), для ΔL можно получить

$$\Delta L = \frac{3\beta}{\alpha^*} \sum_{n=1}^{N-1} \langle (x_{n+1} - x_n)^2 \rangle. \quad (12)$$

Для вычисления средних в уравнении (12) можно ограничиться гармоническим приближением. Для этого удобнее всего перейти в фононное

представление, но для случая цепочки со свободными концами. В этом случае [3]

$$x_n = R + \sum_k \left(\frac{\hbar}{2m\omega_k} \right)^{1/2} C_n(k) (a_k^+ + a_k), \quad (13)$$

$$p_n = \frac{P}{N} + i \sum_k \left(\frac{\hbar m \omega_k}{2} \right)^{1/2} C_n(k) (a_k^+ - a_k), \quad (14)$$

где величины R и P описывают положение и импульс центра масс цепочки. Штрих над знаком \sum означает, что при суммировании необходимо опустить члены с $\omega_k = 0$. Для цепочки со свободными концами [3]

$$\begin{aligned} C_n(k) &= \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \cos \left[\left(n - \frac{1}{2} \right) \frac{k\pi}{N} \right], \\ \omega_k &= \left[\frac{2\alpha^*}{m} \left(1 - \cos \frac{\pi k}{N} \right) \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (15)$$

где $n = 1, 2, \dots, N$, $k = 1, 2, \dots, (N-1)$.

Подставляя выражение (13) в формулу (12), после простых вычислений можно получить

$$\Delta L = \frac{3}{2} \frac{\beta \hbar}{\alpha^* m} \sum_{k=1}^{N-1} \omega_k^{-1} \Gamma_k \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega_k}{2k_B T} \right). \quad (16)$$

Здесь

$$\Gamma_k = \sum_{n=1}^{N-1} [C_{n+1}(k) - C_n(k)]^2 \quad (17)$$

(k_B – постоянная Больцмана, T – температура). Расчет Γ_k (17) может быть проведен непосредственно с учетом уравнения (15):

$$\Gamma_k = \frac{m}{\alpha^*} \omega_k^2. \quad (18)$$

Подставляя выражение (18) в уравнение (16) и учитывая формулу (4), окончательно имеем

$$\Delta L = \frac{3}{2} \frac{\beta \hbar}{\alpha^*} \left(1 - \frac{F}{F^*} \right)^{-1} \sum_{k=1}^{N-1} \omega_k \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega_k}{2k_B T} \right). \quad (19)$$

Результат (19) справедлив даже при малом числе атомов N в цепочке, но конкретный расчет величины ΔL здесь возможен лишь численно с использованием ЭВМ.

Из выражения (19) следует, что постоянная растягивающая сила, действующая на концы атомной цепочки, приводит к более эффективному тепловому расширению цепочки. Физически этот результат обусловлен тем, что сила F существенно усиливает эффекты ангармонизма. Действительно, как следует из выражения (4), упругая постоянная с ростом F заметно уменьшается, а

коэффициент ангармонизма в принятом приближении остается постоянным. Более того, с ростом F уменьшается частота нормальных колебаний цепочки ω_k (15), тем самым расширяя область применимости высокотемпературного приближения. Это в свою очередь также усиливает эффект теплового расширения цепочки.

В заключение следует обратить внимание на следующее. Если бы расчет средних в формуле (12) был проведен в гармоническом приближении с учетом периодических граничных условий, то получился бы результат, отличный от формулы [19]. Это различие растет с уменьшением N . И лишь

в пределе больших N данные результаты можно считать тождественными в смысле термодинамической аккуратности, т.е. с точностью до членов порядка $O(1/N)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сабиров Р.Х. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 5. С. 1358.
2. Сабиров Р.Х. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 4. С. 167.
3. Ninio F., Oitmaa J. // Phys. Stat. Sol. (b) 1972. V. 52. № 1. P. 627.

Thermal Expansion of Loaded Polymeric Chains

R. Kh. Sabirov

State Pedagogical University, Malaya Pirogovskaya ul. 1, Moscow, 119432 Russia

Abstract – The thermal expansion of a polymeric chain under applied tensile load is considered within a model of one-dimensional atomic chain. The situation may occur in polymeric chains of amorphous-crystalline polymers. The calculation shows that the applied force significantly affects the thermal expansion for two reasons. First, by sharply increasing the role of anharmonicity and secondly, by considerably extending the range of applicability of the high-temperature approximation. An expression is obtained for the chain elongation as a function of the temperature and the applied load.