

УДК 539.213 : 535.375.5 : 519.876.5

БОЗОННЫЙ ПИК В НИЗКОЧАСТОТНЫХ СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

М. А. Коршунов¹, В. Ф. Шабанов^{1,2}

¹*Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/38*

²*Красноярский научный центр,
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50
E-mail: kors@iph.krasn.ru
shabanov@ksc.krasn.ru*

Изучена роль локального поля, ангармонизма, степени неупорядоченности в формировании бозонного пика. Рассчитан спектр комбинационного рассеяния света малых частот модельного кристалла полиметилметакрилата с элементами неупорядоченности с использованием метода атом-атом потенциалов при учёте влияния локальных полей на спектр. Расчёты проводились для кристалла, содержащего жёсткие молекулы олигомера изотактического полиметилметакрилата, и для структуры с гибкими молекулами.

Ключевые слова: бозонный пик, спектры комбинационного рассеяния света, ангармонизм, моделирование.

DOI: 10.15372/AUT20160608

Введение. В низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасных спектрах поглощения неупорядоченных веществ (аморфных, стеклообразных, полимеров) наблюдается широкая полоса, получившая название «бозонный пик» [1–8]. Бозонный пик отражает фундаментальные свойства среды и связан с избыточной плотностью колебательных состояний.

Температурная зависимость формы бозонного пика чаще всего анализируется с использованием теории, предложенной в работе [9]. На модели гармонических осцилляторов, идентифицируемых с квазилокальными колебаниями разнообразных крупномасштабных структурных групп в неупорядоченных средах, описаны механизм возникновения бозонного пика, его универсальная форма, положение и ширина. Дополнительно учтены ангармонизм (A) при взаимодействии осцилляторов и предположение, что они находятся под влиянием случайной статистической силы. При таких допущениях удаётся объяснить универсальную форму бозонного пика, положение (ω^*) и ширину с учётом параметра ангармонизма, ширины распределения случайной силы δf и приведённой массы M гармонического осциллятора:

$$\omega^* = \sqrt{3A^{1/6}(\delta f)^{1/3}/\sqrt{M}}. \quad (1)$$

С появлением экспериментального материала было установлено, что не для всех неупорядоченных сред теория [9] даёт удовлетворительное согласие. Пришлось вводить дополнительные параметры, учитывающие ангармонизм [10], жёсткость структурных образований [11], температурную зависимость плотности фононных состояний [12]. При большом количестве параметров предсказательная привлекательность теоретических выводов ослабевает. Представляет интерес выяснение вкладов различных приведённых механизмов и условий их наиболее сильного проявления в форму бозонного пика.

В настоящее время проще всего это сделать путём исследования молекулярных соединений, поскольку, во-первых, для них развита теория и составлены программы расчёта оптических и динамических свойств, с высокой точностью совпадающие с экспериментальными данными; во-вторых, им свойственна низкая температура плавления, и поэтому при комнатной температуре нельзя пренебрегать ангармонизмом; в-третьих, молекулы с разветвлёнными концевыми группами имеют гибкую структуру. Согласно [13] интенсивность рассеянного света пропорциональна плотности колебательных состояний $g(\nu)$ и матричному элементу связи $C(\nu)$ колебательных мод со светом:

$$J(\nu) = g(\nu)C(\nu)[n(\nu) + 1]/\nu, \quad (2)$$

что позволяет найти $C(\nu)$.

Для упорядоченных молекулярных кристаллов $g(\nu)$ вычисляется из данных при решении динамической задачи, а $C(\nu)$ описывается тензором второго ранга. Его элементы пропорциональны производным диэлектрической восприимчивости по нормальной координате.

Для молекулярных кристаллов восприимчивость зависит от поляризуемости молекул, локального поля и расстояния между молекулами [14]. В предлагаемой работе с использованием методов, развитых в [14] для решения динамической и электрооптической задач, проведены расчёты вклада каждого из параметров (формы нормальных колебаний, зависимости производных диэлектрической восприимчивости по нормальной координате, ангармонизма), влияющих на положение и форму бозонного пика.

В качестве объекта выбран полиметилметакрилат (ПММА), для которого частотная зависимость $C(\nu)$ найдена экспериментально [12]. В [15] представлены результаты рентгеноструктурных исследований. Конформационные характеристики описаны в [16, 17].

Расчёт интенсивности колебаний. Самым эффективным способом определения низкочастотного спектра неупорядоченных сред является метод Дина [18]. Идея вычислительной процедуры по этому методу заключается в следующем: по данным [15] (длинам связей и углам мономера ПММА) находим центр тяжести и вычисляем относительно него координаты атомов. Далее, используя правила размножения, определяем пространственное окружение молекулы другими молекулами. Задавая расположение атомов в молекуле и учитывая поля межмолекулярных сил, получаем элементы динамической матрицы.

Потенциал взаимодействия представляем в виде [19, 20]

$$U = U_s + U_b + U_t + U_{vdW} + U_e, \quad (3)$$

где U_s , U_b , U_t , U_{vdW} , U_e — потенциальные энергии валентных связей, валентных и торсионных углов, взаимодействий Ван-дер-Ваальса и кулоновских сил соответственно:

$$U_s = 1/2 \sum_1^N K_s (r_k - r_e)^2 \quad (4)$$

(K_s — жёсткость валентной связи, k — номер связи в молекуле, N — число валентных связей, r_k — длина связи, r_e — равновесная длина связи);

$$U_b = 1/2 \sum_1^M K_b (\alpha_m - \alpha_e)^2 \quad (5)$$

(K_b — упругость валентного угла, m — номер валентного угла, M — число валентных углов, α_m — значение валентного угла, α_e — его равновесное значение);

$$U_t = 1/2 \sum_n K_t (1 + \cos(n^\theta \vartheta + \delta_n)) \quad (6)$$

(K_t — константа);

$$U_e = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} q_j \quad (7)$$

(q_i, q_j — парциальные заряды).

При расчётах использовались значения коэффициентов, найденные в [16] для потенциалов U_s, U_b, U_t, U_e .

Для описания межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса применялся метод атом-атом потенциалов [21]. Потенциал взаимодействия между атомами U_{vdW} был использован в форме

$$U_{vdW} = \sum_{i,j} \left(\frac{-A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij} \exp(-c_{ij} r_{ij}) \right). \quad (8)$$

Расчёты U_{vdW} проводились с помощью коэффициентов [22]: $A_{CC} = 370$ ккал·Å⁶/моль, $B_{CC} = 68700$ ккал/моль, $C_{CC} = 3,6$ Å⁻¹, $A_{HH} = 31$ ккал·Å⁶/моль, $B_{HH} = 3890$ ккал/моль, $C_{HH} = 3,76$ Å⁻¹, $A_{OO} = 420$ ккал·Å⁶/моль, $B_{OO} = 82000$ ккал/моль, $C_{OO} = 3,9$ Å⁻¹.

Силовые постоянные в уравнениях движения молекул находились путём прямого дифференцирования потенциальной энергии, записанной в виде парных атом-атом взаимодействий.

Количество атомов в структуре составляло около 15000, так как при дальнейшем увеличении числа атомов элементы динамической матрицы не изменялись. При расчёте спектра колебаний полученная структура рассматривалась как единая молекула, при этом взаимодействия между атомами внутри мономеров рассчитывались по формулам (3)–(7), а между мономерами — как взаимодействия Ван-дер-Ваальса по (8).

При вычислении спектра частот в приближении жёсткой молекулы изменения конформации мономеров не допускались. В случае гибкой молекулы учитывалось изменение углов и длин связей.

Разупорядоченный кристалл ПММА представлял собой структуру, состоящую из гибких молекул, имеющих ориентационную и трансляционную неупорядоченность.

Для нахождения собственных значений матриц неупорядоченных структур применён метод Дина. На основании расчётов (плотности колебательных состояний) были получены гистограммы, которые показывают вероятность проявления частот линий спектра в выбранном частотном интервале.

Спектр КРС описывается тремя параметрами: частотой, интенсивностью и шириной линий. Интенсивность линий пропорциональна производной восприимчивости по нормальной координате.

Вычислив для каждого колебания величину интенсивности, получим искомый спектр. При этом надо учитывать, что интенсивность рассеянного излучения зависит от тензора эффективного поля, структурного фактора Лоренца, который выражается через решёточные суммы и их производные по нормальной координате, а также от величины эффективной поляризуемости и её производной. Подробное описание дано в работе [14].

На рис. 1 кривой 1 представлен расчётный спектр упорядоченного кристалла ПММА с жёсткими молекулами; кривой 2 показана расчётная гистограмма плотности колебательных состояний $g(\omega)$ разупорядоченного ПММА с гибкими молекулами; кривая 3 — результат расчёта интенсивности низкочастотного спектра КРС такого ПММА с учётом ангармонизма колебаний и локального поля при температуре 300 К. Как видим, теоретические (кривая 3) и экспериментальные (кривая 4) [1] результаты практически совпадают.

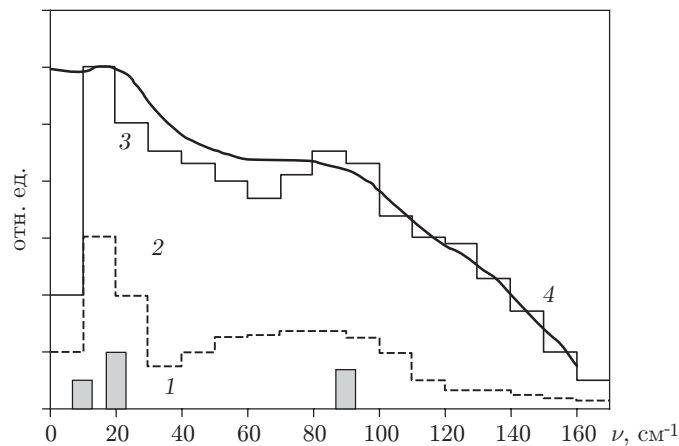


Рис. 1

Обсуждение результатов. При расчёте кристаллического полиметилметакрилата с одной жёсткой молекулой в ячейке получены линии в областях частот 7, 20 и 90 см^{-1} ориентационных колебаний (см. рис. 1, кривая 1). Учёт ангармонизма колебаний не вносит существенных изменений в расчётный спектр. Смещение не превышает 2 см^{-1} .

На рис. 1 кривой 4 представлен экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света полиметилметакрилата при температуре 300 К [1]. Из сравнения кривых 1 и 4 видно, что для упорядоченного кристалла с жёсткими молекулами спектр ПММА отличается от экспериментального. Поэтому была рассмотрена гибкая молекула полиметилметакрилата. Так как концевые группы атомов гибкой молекулы более подвижны, вид потенциальной энергии межмолекулярных взаимодействий имеет несколько минимумов, что приводит к появлению неупорядоченности в структуре ПММА с гибкими молекулами.

Спектр полиметилметакрилата с учётом неупорядоченности в расположении гибких молекул, ангармонизма и локальных полей при расчёте интенсивностей линий показан на рис. 1 кривой 3. Как видно, он согласуется с экспериментальным спектром бозонного пика ПММА (кривая 4). При этом смещения максимумов линий достигают 30 см^{-1} , что указывает на важность учёта гибкости молекул. В данном случае потенциал взаимодействия имеет несколько минимумов.

Таким образом, бозонный пик отражает колебательные свойства среды и связан с избыточной плотностью колебательных состояний, которая возникает из-за отсутствия дальнего порядка. Правила отбора для волнового вектора фонона k не выполняются из-за нарушения трансляционной симметрии, и все фононные состояния могут участвовать в рассеянии света. Учёт локальных полей для неупорядоченного полимера также сказывается на появлении дополнительной плотности колебаний и изменении интенсивности линий.

Важную роль в зависимости интенсивности $J(\nu)$ от температуры играет $C(\nu)$. Зависимость $C(\nu)$ для стёкол исследовалась в работе [23]. Проведённые расчёты позволяют найти изменение значения $C(\nu)$ при варьировании как частоты, так и температуры. При этом поведение $C(\nu)$ с изменением температуры может показать роль ангармонизма при вычислении спектра с гибкими молекулами.

На рис. 2 приведены зависимости $C(\nu)$ от частоты без учёта ангармонизма при температуре 300 К (кривая 2) и с учётом ангармонизма (кривая 1). Аналогичные результаты вычисления при температуре 30 К показали меньшую роль ангармонизма при низких температурах. Кривой 4 представлена зависимость $C(\nu)$ от частоты без учёта ангармонизма при температуре 30 К, а кривой 3 — с учётом ангармонизма (графики даны в логарифмическом масштабе). Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными, приведёнными в работе [12] (рис. 3).

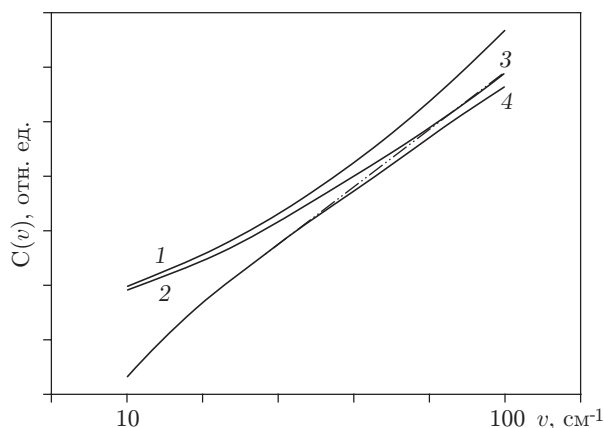


Рис. 2

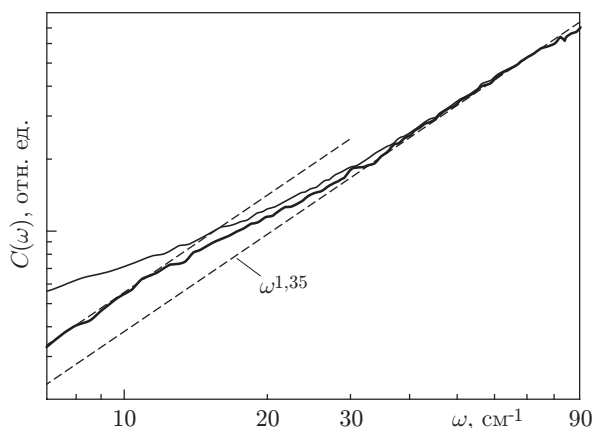


Рис. 3

Заключение. Расчёт спектра колебаний полиметилметакрилата с использованием метода атом-атом потенциалов показал, что появление широких полос в спектре ПММА может быть обусловлено колебаниями гибких цепочек олигомеров с учётом неупорядоченности и ангармонизма. При этом важную роль для увеличения плотности колебаний играют локальные поля. Следовательно, для веществ с гибкими молекулами основной вклад в бозонный пик объясняется многомимимумным потенциалом энергии. Ангармонизм даёт существенный вклад при высоких температурах, что связано с температурной зависимостью $C(\nu)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багрянский В. А., Малиновский В. К., Новиков В. Н. и др. Неупругое рассеяние света на фрактальных колебательных модах в полимерах // ФТТ. 1988. **30**, № 8. С. 2360–2366.
2. Малиновский В. К. Нанонеоднородности в стёклах и релаксорах: как, когда и почему они возникают? (Обзор) // Автометрия. 2014. **50**, № 6. С. 30–41.
3. Adichtchev S. V., Belosludov V. R., Ildyakov A. V. et al. Low-frequency Raman scattering in a Xe hydrate // Journ. Phys. Chem. B. 2013. **117**, Is. 36. P. 10686–10690.
4. Малиновский В. К. Нанонеоднородности в стёклах и их роль в явлениях оптической памяти и процессах переноса зарядов // Автометрия. 2011. **47**, № 2. С. 64–78.
5. Малиновский В. К. Неупорядоченные твердые тела: универсальные закономерности в структуре, динамике и явлениях переноса // ФТТ. 1999. **41**, № 5. С. 805–908.
6. Малиновский В. К., Новиков В. Н. Бозонный пик и нанонеоднородности структуры в стеклах // ФТТ. 1994. **36**, № 8. С. 2241–2246.
7. Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П. О наноструктуре неупорядоченных тел // УФН. 1993. **163**, вып. 5. С. 119–124.
8. Малиновский В. К., Нестерихин Ю. Е., Новиков В. Н., Соколов А. П. Локальные фононы в средах с пространственной дисперсией свойств // Автометрия. 1986. № 2. С. 3–9.
9. Gurevich V. L., Parshin D. A., Schober H. R. Anharmonicity, vibrational instability, and the boson peak in glasses // Phys. Rev. B. 2003. **67**. 094203.
10. Schober H. R., Parshin D. A., Gurevich V. L. Quasi-localized vibrations, boson peak and tunneling in glasses // Journ. Phys.: Conf. Ser. 2007. **92**. 012131.
11. Chumakov A. I., Monaco G., Monaco A. et al. Equivalence of the boson peak in glasses to the transverse acoustic van Hove singularity in crystals // Phys. Rev. Lett. 2011. **106**. 225501.

12. **Mermet A., Surovtsev N. V., Duval E. et al.** Inelastic neutron and Raman scattering of poly(methyl methacrylate): Nanostructure of polymer glasses // *Europhys. Lett.* 1996. **36**, N 4. P. 277–282.
13. **Shuker R., Gammon R. W.** Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials // *Phys. Rev. Lett.* 1970. **25**, N 4. P. 222–225.
14. **Ботвич А. Н., Подопригра В. Г., Шабанов В. Ф.** Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1989. 221 с.
15. **Kusanagi H.** X-Ray and energy calculation studies on the packing-mode of double-stranded helices of isotactic poly(methyl methacrylate) // *Polymer Journ.* 1996. **28**, N 8. P. 708–711.
16. **Chen C., Maranas J. K., Garcia-Sakai V.** Local dynamics of syndiotactic poly(methyl methacrylate) using molecular dynamics simulation // *Macromolecules.* 2006. **39**, Is. 26. P. 9630–9640.
17. **Lu K.-T., Tung K.-L.** Molecular dynamics simulation study of the effect of PMMA tacticity on free volume morphology in membranes // *Korean Journ. Chem. Eng.* 2005. **22**, Is. 4. P. 512–520.
18. **Дин П. В.** Вычислительные методы в теории твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 400 с.
19. **Методы** компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров /Под ред. В. А. Иванова, А. Л. Рабиновича, А. Р. Хохлова. М.: Научный мир, 2009. 328 с.
20. **Sane S. B., Cağın T., Knauss W. G., Goddard W. A.** Molecular dynamics simulations to compute the bulk response of amorphous PMMA // *Journ. Comput.-Aided Mater. Design.* 2001. **8**, Is. 2–3. P. 87–106.
21. **Китайгородский А. И.** Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
22. **Шабанов А. В., Коршунов М. А.** Исследование мезоморфного состояния п'-децилоксибензилиден-п'-амино-2-метилбутилциннамата в полимерной матрице методом молекулярной динамики // *Физ. мезомеханика.* 2012. **15**, № 5. С. 77–83.
23. **Surovtsev N. V., Sokolov A. P.** Frequency behavior of Raman coupling coefficient in glasses // *Phys. Rev. B.* 2002. **66**. 054205.

Поступила в редакцию 26 апреля 2016 г.
