

УДК 528.029.672+541.54+54.732+54.74+519.713

СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАКСИМУМЫ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОБЛАСТИ ЧАСТОТ

М. С. Кутай^{1*}, *М. М. Назаров*¹, *Д. А. Сапожников*², *В. И. Быков*³, *М. В. Бермешев*³,
*С. А. Булгакова*⁴, *Б. Ф. Шклярчук*³

¹ Институт проблем лазерных информационных технологий РАН, г. Троицк;

² Московский госуниверситет им. М. В. Ломоносова;

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва;

⁴ Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Для нескольких практически важных синтетических органических полимеров в стеклообразном и вязкоупругом состояниях сопоставлены некоторые основные размеры, характеризующие их морфологию, и максимумы, наблюдаемые в спектрах коэффициента поглощения в терагерцовом диапазоне частот. Эти размеры определены методами рентгеноструктурного анализа. Коэффициент поглощения измерен методами импульсной терагерцовой спектроскопии в диапазоне температур от гелиевой до комнатной.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что спектральные свойства полимеров в терагерцовом диапазоне частот (примерно соответствующем диапазону волновых чисел $3 \div 200 \text{ см}^{-1}$) связаны не только с их химической формулой, но и с морфологией, т. е. структурой, материала. Исследование морфологии наноструктурированных объектов включает в себя анализ различных совокупных характеристик нанообъектов, таких как их размер, форма и пространственная организация.

По величине коэффициента поглощения в терагерцовом диапазоне частот полимеры делятся на две большие группы:

А) сильно-поглощающие (коэффициент поглощения α в низкочастотной части терагерцового диапазона больше (часто много больше) $6 \div 8 \text{ см}^{-1}$;

Б) мало-поглощающие (коэффициент поглощения α почти во всём терагерцовом диапазоне не превосходит нескольких обратных сантиметров) [1, 2].

К группе Б относятся следующие полимеры: полиэтилен с высокой и низкой плотностью, полистирол, полипропилен, аморфные полициклоолефины (которые известны под торговыми марками «TOPAS» и «ZEONEX»), полиметилпентен, политетрафторэтилен (тефлон) и ряд других.

Традиционно предполагалось, что группы А и Б различаются полярностью полимеров (т. е. наличием или отсутствием постоянного дипольного момента) у каждого из элементарных звеньев полимерных макромолекул. На наш взгляд, сильное сплошное (фоновое) поглощение в полимерах группы А обусловлено наличием водородных связей, отсутствующих в полимерах группы Б [2]. В частности, водородные связи возникают за счёт взаимодействия диполей (т. е. элементарных звеньев макромолекул) с адсорбированными в полимере молекулами H_2O .

Своеобразие спектров поглощения полимеров в терагерцовом диапазоне состоит в том, что в стеклообразном состоянии, наряду со сплошным (фоновым) поглощением, в них проявляются сравнительно узкие максимумы, которые мы интерпретируем как либрационные возбуждения. Они зависят от морфологии полимеров, причём на определённых частотах это могут быть так называемые «бозонные» пики (см. [3] и приведённые там ссылки), а на других частотах это могут

* mkitai@mail.ru

быть либрационные колебания. «Бозонные» пики и либрационные колебания отличаются друг от друга наличием или отсутствием особенностей в функции плотности колебательного спектра для соответствующей энергии колебаний. Либрационные возбуждения могут быть обусловлены локализованными колебаниями различных структурных образований. К структурным образованиям, проявляющимся в таких полимерах, относятся: 1) элементарные звенья в макромолекулах; 2) сегменты Куна; 3) фракталы; 4) домены и т. п.

В данной работе в основном рассматриваются стеклообразные полимеры, т. е. материалы, находящиеся в твёрдом аморфном метастабильном состоянии. Для спектров поглощения этих материалов, как показано в настоящей статье, характерно наличие максимумов, связанных с либрационными возбуждениями элементарных звеньев макромолекул. Традиционным методом анализа структуры полимеров является рентгеноструктурный анализ, позволяющий оценить характерные размеры некоторых структурных образований, в том числе элементарных звеньев макромолекул. Основная задача данной работы состоит в нахождении корреляции между данными рентгеноструктурного анализа полимеров и частотой максимумов, наблюдаемых в терагерцовом спектре их поглощения.

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Идея рентгеноструктурного анализа основана на том, что рентгеновские волны испытывают брэгговскую дифракцию под углом θ от неоднородностей с характерным размером d [4]. При данной длине волны λ рентгеновского излучения максимум дифрагированного излучения наблюдается при угле θ , определяемом формулой

$$d \approx \lambda / (2 \sin \theta). \quad (1)$$

Именно эта формула используется при обнаружении наноразмерных неоднородностей некристаллических (аморфных) полимеров. Многие из исследованных нами полимеров относятся к этому типу веществ.

Для полимеров, содержащих кристаллиты (или микрокристаллы), результаты дифракции рентгеновских лучей на правильной периодической структуре показывают наличие узкого чёткого максимума. Для определения характерных размеров таких полимеров можно воспользоваться так называемой формулой Шеррера [5]

$$d \approx (K\lambda) / (\beta \cos \theta). \quad (2)$$

Здесь K — безразмерный коэффициент, примерно равный 0,89; β — полуширина максимума угловой зависимости интенсивности рассеянного рентгеновского излучения, соответствующего расстоянию d ; величина β определяется как полуширина прямоугольного пика, совпадающего с реально наблюдаемой кривой по площади и значению максимума; θ — дифракционный угол, соответствующий максимуму дифрагированного излучения, измеряется в градусах [5].

Рентгенографические измерения, результаты которых приведены в данной работе, осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съёмки «на прохождение» (первичный пучок поступает на асимметричный, фокусирующий на детектор кварцевый монохроматор). Использовалось излучение линии K_α меди ($\lambda = 0,1542$ нм). Дифракционная картина сканировалась в пошаговом режиме с шагом $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10$ с. Дифрактограммы обрабатывались с помощью программы «Fityk». После вычитания из экспериментальных дифрактограмм фонового рассеянного излучения, дифрактограммы анализировались с использованием функции «Pearson VII». Рентгенографические измерения проводились при температуре

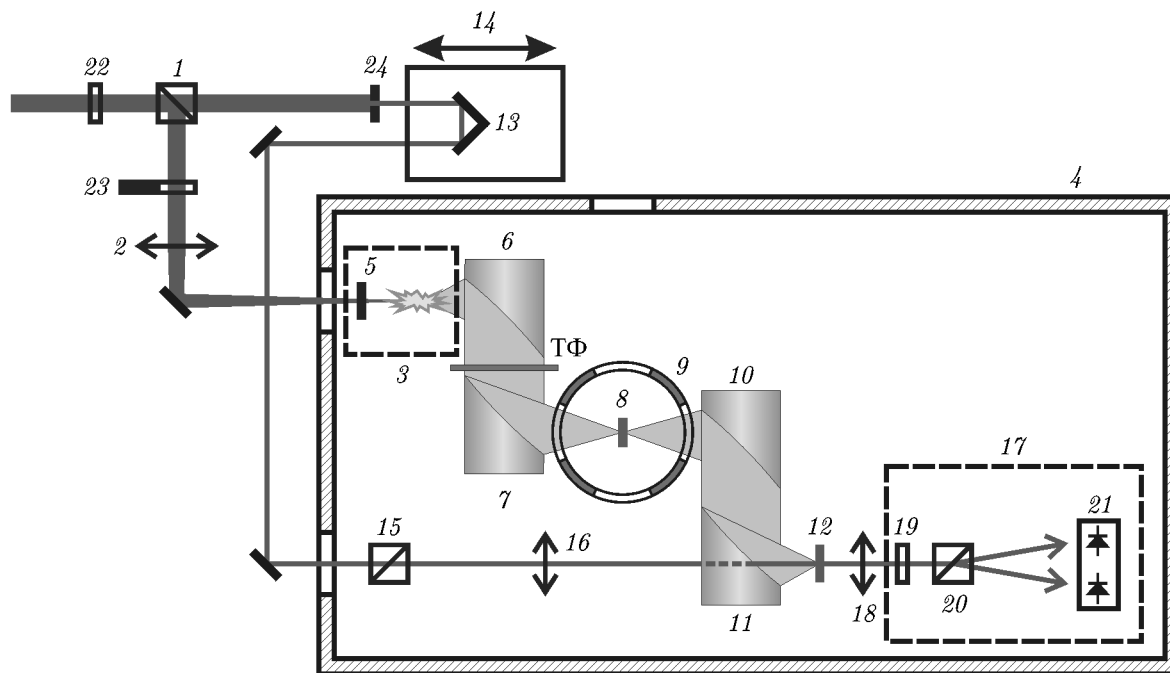


Рис. 1. Схема криогенного вакуумного терагерцового спектрометра: расшифровку обозначений 1–21 см. в тексте; 22 — фазовая пластинка, 23 — модулятор, 24 — диафрагма

20÷22 °С. Часть результатов рентгеноструктурного анализа взяты из литературы. В этих случаях, кроме измерений для тефлона, данные были получены при температуре ниже температуры стеклования.

Для экспериментального измерения терагерцовых спектров пропускания использовался криогенный вакуумный терагерцовый спектрометр, схема которого изображена на рис. 1. В этом спектрометре для генерации и детектирования терагерцового излучения использовался фемтосекундный лазерный усилитель «SpitFire Pro» производства «Spectra-Physics» со следующими характеристиками: длина волны излучения 797 нм, длительность импульса 130 фс, частота следования импульсов 1 кГц, средняя мощность излучения 0,7 Вт, диаметр луча 8 мм.

Лазерное излучение делилось поляризационным кубом 1 на две части: первая часть использовалась для генерации терагерцового излучения, вторая — для детектирования. Излучение, отражённое от куба 1, длиннофокусной линзой 2 фокусировалось в кювету с газом 3, находящуюся внутри вакуумной камеры 4. При этом в перетяжке создавалась плазма, возникающая в результате оптического пробоя газа. Внутри кюветы с газом был также установлен кристалл ВВО 5 для генерации излучения на удвоенной частоте. В результате нелинейно-оптического взаимодействия излучения на основной и удвоенной частотах в плазме возникают импульсы терагерцового излучения. Параболическими зеркалами 6 и 7 терагерцовое излучение коллимируется и затем фокусируется в исследуемый образец 8, находящийся внутри радиационного экрана криостата 9 и закреплённый в медном держателе. Терагерцовое излучение, прошедшее сквозь исследуемый образец, параболическими зеркалами 10 и 11 коллимируется и затем фокусируется в кристалл GaP 12 с толщиной 250 мкм, который используется для его регистрации.

Излучение, прошедшее сквозь поляризационный куб 1, отразившись от уголкового отражателя 13, закреплённого на моторизованной линии задержки 14, зеркалами направляется внутрь вакуумной камеры. Апертура 24 вырезает из широкого луча его малую центральную часть с диаметром 2 мм. Далее излучение проходит через призму Глана–Тейлора 15 и линзой 16 фокуси-

руется в кристалл GaP 12. В результате взаимодействия терагерцового и лазерного импульсов в кристалле GaP вследствие линейного электрооптического эффекта происходит изменение состояния поляризации лазерного излучения, которое регистрируется балансной схемой, расположенной в небольшой герметичной камере с воздухом 17, которая находится внутри вакуумной камеры 4. Линза 18 формирует параллельный луч, четвертьволновая пластинка 19 создаёт круговую поляризацию излучения, а призма Волластона 20 разделяет излучение на две равные части, регистрируемые двумя фотодиодами 21, образующими балансную схему. Сигнал с балансной схемы подаётся на синхронный детектор, регистрирующий сигнал на частоте модуляции лазерного излучения, которое используется для генерации терагерцового излучения.

Таким образом, при отсутствии терагерцового импульса балансная схема регистрирует отсутствие сигнала, а при воздействии терагерцового импульса на кристалл GaP регистрируется сигнал, пропорциональный амплитуде терагерцового импульса. Временная задержка между терагерцовым и лазерным импульсом меняется за счёт изменения положения углового отражателя, который закреплён на моторизованной линии задержки. Последовательно изменяя задержку терагерцового импульса относительно лазерного и одновременно регистрируя соответствующий сигнал балансной схемы, мы формируем экспериментальную выборку, соответствующую временному профилю $E(t)$ электрического поля терагерцового импульса. Во всех экспериментах задержка между терагерцовым и лазерным импульсами определялась расстоянием от 0 до 2,7 мм, при этом спектральное разрешение 0,1 ТГц обуславливалось временем измерения.

Генерация и детектирование терагерцового излучения происходит внутри вакуумной камеры, давление внутри которой не превышает 10^{-4} мбар. Это позволяет охлаждать образец до гелиевых температур, при этом не заключая сам образец в дополнительную вакуумную камеру с входным и выходным окнами для терагерцового излучения, как это необходимо делать в случае измерений в обычных условиях. При этом исключается поглощение терагерцового излучения парами воды в атмосферном воздухе.

Для измерения спектров пропускания терагерцового излучения при различных температурах образец закреплялся в медном держателе, который был соединён гибким медным теплоотводом со второй ступенью гелиевого криостата замкнутого цикла производства Advanced Research Systems. Температура измерялась калиброванным кремниевым диодом, закреплённым на держателе образца в непосредственной близости от последнего. Использование криостата позволило охлаждать образцы до температуры 15 К.

Коэффициент поглощения образца (по полю) рассчитывался по формуле [6]

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{d} \ln \frac{4n(\omega)S_{\text{ref}}(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 S_{\text{sample}}(\omega)}, \quad (3)$$

где $S_{\text{sample}}(\omega)$ — спектральная амплитуда терагерцового импульса, прошедшего сквозь образец, вычисляемая путём применения быстрого преобразования Фурье к временному профилю электрического поля $E_{\text{sample}}(t)$, $S_{\text{ref}}(\omega)$ — спектральная амплитуда терагерцового импульса без образца, определяемая соответствующим временным профилем $E_{\text{ref}}(t)$, d — толщина образца в сантиметрах, $n(\omega)$ — показатель преломления образца. Ввиду того, что в терагерцовом диапазоне частот показатель преломления изменяется незначительно, для расчёта коэффициента поглощения по формуле (3) использовался усреднённый показатель преломления: для политетрафторэтилена — 1,44; для сополимера норборнена и этилена — 1,52; для полистирола — 1,56.

Измерения коэффициента поглощения проводились в частотном диапазоне 0,7÷4 ТГц. Усреднение полученных графиков методом «скользящего среднего» по 20 точкам (что соответствует сглаживанию спектрального разрешения приблизительно до 300 ГГц) позволило минимизировать

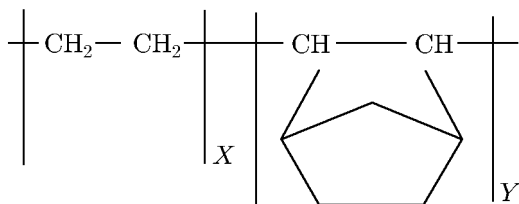


Рис. 2. Структурная формула сополимера норборнена (доля Y) и этилена (доля X)

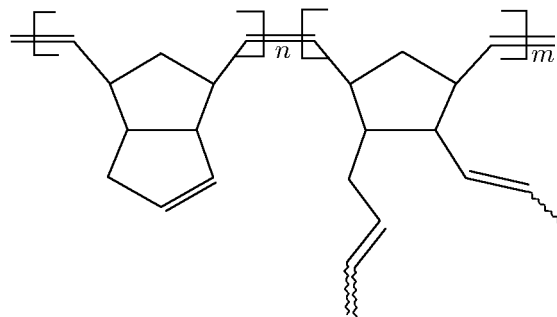


Рис. 3. Структура молекулы «сшитого» полидидициклопентадиена

влияние на коэффициент пропускания переотражения терагерцовых волн от граней образца, которое особенно сильно для образцов с малым поглощением.

Исследованные в настоящей работе образцы полимеров имели вид плоских круглых таблеток с диаметром $5 \div 6$ мм и толщиной $2 \div 3$ мм.

Образец тефлона был механически вырезан из доступного образца химически чистого материала (марка ХЧ).

Полистирол был получен методом термополимеризации предварительно очищенного и перегнанного стирола с добавлением 1% термоинициатора бензилакрилата. После окончания реакции полимеризации из полистирола выпиливался требуемый для экспериментов образец.

Образцы полиметилметакрилата, исследованные в данной работе, отличались сравнительно узким молекулярно-массовым распределением. Молекулярная масса различных образцов находилась в диапазоне $(20 \div 500) \cdot 10^3$ а. е. м. на макромолекулу. При этом масса одного звена равнялась 100 а. е. м.

Сополимер норборнена и этилена (аналог коммерчески доступного полимера «ТОРАS») был получен методом аддитивной (или винильной) полимеризации [7]. Этот сополимер характеризуется высокой термической и химической стабильностью и имеет жёсткую цепь. Исследованные нами образцы сополимеров полинорборнена и этилена были получены прессованием при температуре $95 \div 105$ °С из гранул исходного материала. Структурная формула сополимера норборнена (доля Y) и этилена (доля X) показана на рис. 2.

Метатезисную полимеризацию, результатом которой является полидидициклопентадиен, мы проводили согласно стандартной процедуре, описанной в [8]. Структура молекулы «сшитого» полидидициклопентадиена изображена на рис. 3

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ АНАЛИЗУ И ТЕРАГЕРЦОВЫМ ИЗМЕРЕНИЯМ

Тефлон (представляющий собой цепочку из групп $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$) имеет мелкокристаллическую структуру [9], причём степень кристалличности материала составляет около 68%. Интенсивный «рефлекс» кристаллической фазы соответствует расстоянию $d \approx 0,493$ нм [9]. Кристалличность этого материала подтверждается острым пиком в угловом спектре дифрагировавшего рентгеновского излучения [5]. Максимум в спектре этого излучения соответствует размеру одного элементарного звена $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)$, который одинаков и для стеклообразного, и для вязкоэластичного состояния. Следует отметить, что рентгеноструктурный анализ тефлона проводился при комнатной температуре, т. е. выше температуры стеклования.

Полиметилметакрилат является аморфным материалом. Соответствующие данные рентгеноструктурного анализа приведены в работе [15].

Атактический полистирол, исследованный нами, относится к аморфным материалам, хотя известно, что при определённом тактическом составе (синдио- и изотактический полистирол) он является мелкокристаллическим полимером. Данные его рентгеноструктурного анализа приведены в монографии [5]. В угловом спектре дифрагировавшего в аморфном полистироле рентгеновского излучения, в отличие от случая микрокристаллического синдиотактического (или отожжённого изотактического) полистирола, не содержится отдельных узких линий, принадлежащих микрокристаллической фазе.

Также нами был выполнен рентгеноструктурный анализ нескольких циклоолефиновых полимеров (рис. 4).

Измеренные нами спектры коэффициента поглощения вышеперечисленных полимеров в терагерцовом диапазоне частот при различных температурах ниже комнатной приведены на рис. 5–8.

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ХАРАКТЕРНЫМ РАЗМЕРОМ ЗВЕНА МАКРОМОЛЕКУЛЫ И ЧАСТОТОЙ МАКСИМУМА В ТЕРАГЕРЦОВОМ СПЕКТРЕ

Вслед за авторами [3] некоторые терагерцовые максимумы коэффициента поглощения в полимерах мы интерпретируем как проявление низкоэнергетических локализованных либрационных возбуждений. В простейшем случае [3] известно, что характерный размер d неоднородности полимера (т. е. колеблющегося участка макромолекулярной цепи), находящегося в стеклообразном состоянии, можно оценить, используя формулу

$$d \approx C_t / \nu. \quad (4)$$

Здесь ν — терагерцовая частота, приходящаяся на максимум коэффициента поглощения, C_t — скорость поперечных звуковых колебаний в полимере, (для поперечных звуковых волн поляризация и направление распространения волны перпендикулярны друг другу). Отметим, что поперечные звуковые волны распространяются только в стеклообразных твёрдых телах. Эти волны порождаются так называемыми «либрационными» колебаниями, которые следует интерпретировать как фрактальную колебательную моду в стеклообразных полимерах [3, 12].

Известно, что колебания полимеров в терагерцовом диапазоне частот, проявляющиеся в особенностях спектра поглощения, обусловлены межмолекулярными взаимодействиями. Авторы [1] выделяют несколько форм макромолекулярных движений, проявляющиеся в терагерцовом диапазоне длин волн: а) колебания, связанные с водородными связями; б) скелетные колебания; в) изменения ориентации поляризации молекулярных групп; г) решёточные моды.

Природа сил, обусловивших вышеперечисленные движения в полимерах, может быть различной. Так, для полиметилметакрилата взаимодействия между макромолекулами обусловлены в основном межмолекулярными водородными связями. В некоторых случаях межмолекулярное взаи-

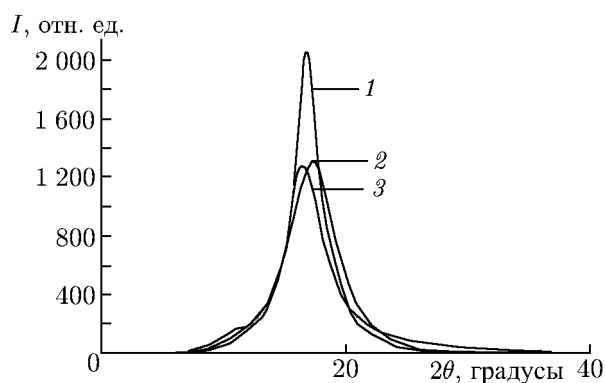


Рис. 4. Данные по рефракции рентгеновских лучей в сополимерах норборнена и этилена и полидициклопентадиена: 1 — интенсивность излучения, кривая 1 — сополимер норборнена и этилена (версия 95); 2 — сополимер норборнена и этилена (версия 8007); 3 — полидициклопентадиен

Таблица 1. Данные по либрационным максимумам в терагерцовом спектре поглощения полимеров (d — размер звена мономера по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) и согласно формуле (4); ν — частота максимума коэффициента поглощения)

Полимер	d , нм (по данным РСА)	d , нм (4) (согласно (4))	ν , ТГц	C_t , м/с
политетрафторэтилен	0,49	—	1,3 и 1,6 при $T \leq 208$ К	$650 \div 800$ при $T \leq 208$ К
полиметилметакрилат	0,52 \div 0,59	0,5	2,8	1 400
полистирол	0,45	0,35	3,2	1 120
сополимер норборнена и этилена, версия 95	0,52	—	3,2	примерно 1 670

модействие может быть обусловлено так называемым дисперсионным притяжением («лондоновские» силы), между постоянными диполями возможны так называемые ориентационные силы и индукционное притяжение.

4. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО ИССЛЕДОВАННЫМ ПОЛИМЕРАМ

Далее сделана попытка интерпретировать узкие максимумы в угловом спектре дифрагировавшего рентгеновского излучения в полимерах терагерцового излучения в соответствии с вышеприведёнными соотношениями. Обобщённые данные по всем рассмотренным полимерам приведены в табл. 1.

4.1. Тефлон

Исходя из «традиционных» (термодинамических) данных, известно, что при температуре выше -90°C тефлон является вязкоупругим, а ниже -90°C — стеклообразным. Кроме тефлона, остальные полимеры, исследованные в этой работе, при комнатной температуре, а тем более при охлаждении, находятся в стеклообразном состоянии. Отдельные аморфные участки полимерного материала переходят в стеклообразное состояние при температуре -120°C . Связь данных рентгеноструктурного анализа и коэффициента поглощения тефлона в дальнем инфракрасном диапазоне была впервые отмечена в работе [10]. Наблюдаемые в стеклообразном состоянии два максимума коэффициента поглощения приходятся на частоты 1,3 и 1,6 ТГц. Если исходить из формулы (4), то скорость поперечного звука в стеклообразном тефлоне должна быть $650 \div 800$ м/с. К сожалению, величину C_t в литературе найти не удалось. Из рис. 5 видно, что «стеклообразные» либрационные колебания начинают проявляться в тефлоне уже при $T = -65^\circ\text{C}$ (208 К), а полностью они проявляются при -85°C (188 К). При комнатной температуре вышеупомянутые либрационные колебания полностью отсутствуют. Таким образом, возникновение либрационных максимумов при постепенном понижении температуры может служить критерием начала перехода полимера в стеклообразное состояние.

4.2. Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат — это полярный, аморфный, линейный полимер, содержащий большое количество водородных связей. Его температура стеклования составляет $100 \div 105^\circ\text{C}$.

В работе [11] приводятся расчётные данные по характерному размеру одного звена полиметилметакрилата, равного примерно 0,52 нм. Исходя из данных рентгеноструктурного анализа

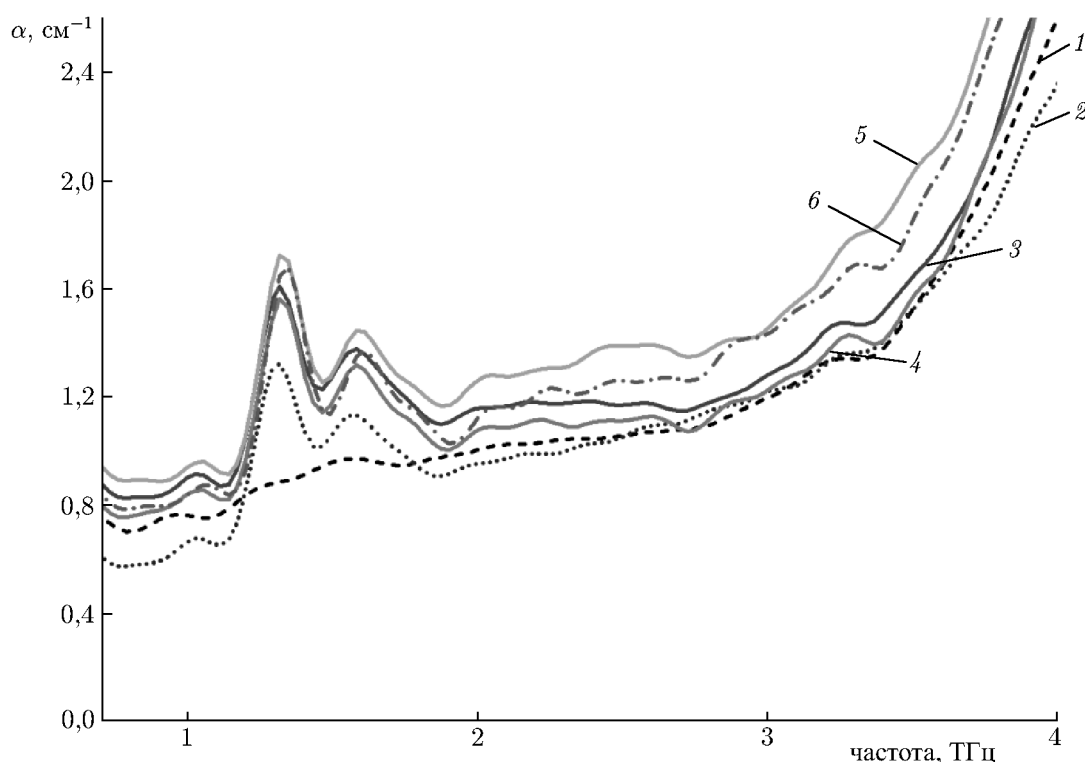


Рис. 5. Усреднённый по большому числу измерений терагерцовый спектр коэффициента поглощения α тефлона в зависимости от температуры: кривая 1 — 295 К, 2 — 208 К, 3 — 188 К, 4 — 147 К, 5 — 115 К, 6 — 16 К

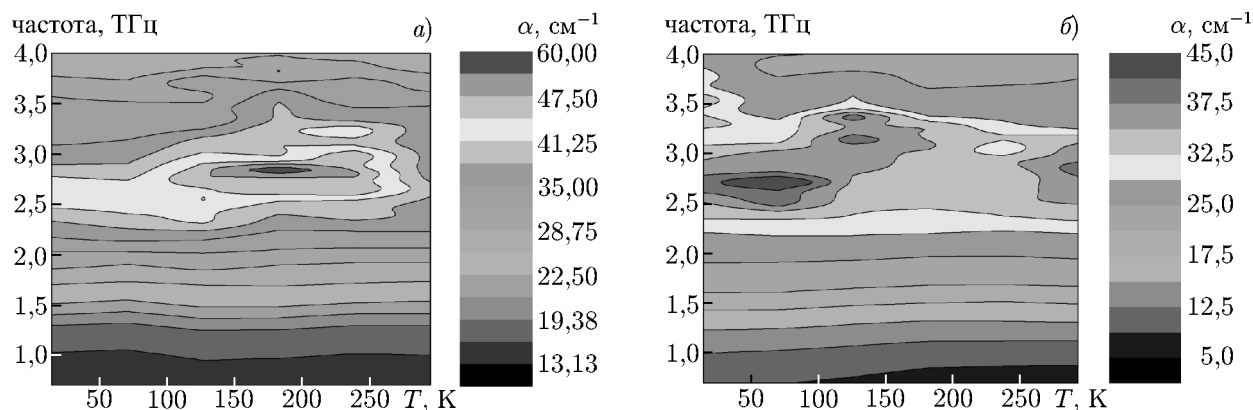


Рис. 6. Терагерцовый коэффициент поглощения для двух образцов полиметилметакрилата в координатах температура—частота

эта же величина равна примерно 0,59 нм (максимум в угловом распределении дифрагировавшего рентгеновского излучения приходится на угол $2\theta \approx 15^\circ$ [5]).

Четыре различных образца полиметилметакрилата, исследованных нами (два типичных распределения коэффициента поглощения показаны на рис. 6), отличаются среднестатистической длиной макромолекул L . Известно [13], что для так называемой глобулы (статистически самого плотного образования макромолекулы) имеет место соотношение $\langle R^2 \rangle \approx Ll$, где l — длина сегмен-

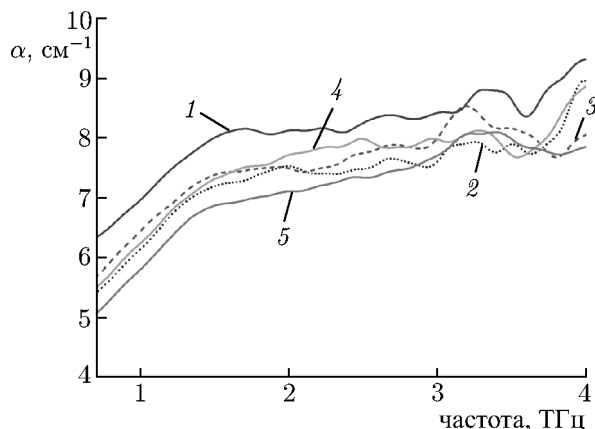


Рис. 7. Терагерцовый коэффициент поглощения полистирола для различных температур: кривая 1 — 294 К, 2 — 264 К, 3 — 198 К, 4 — 100 К, 5 — 14,6 К

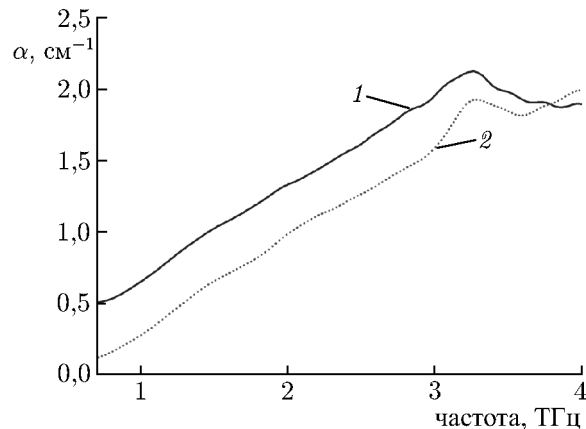


Рис. 8. Терагерцовый коэффициент поглощения сополимера норборнена и этилена (версия 95) для двух различных температур: кривая 1 — 255 К, 2 — 198 К

та Куна, R — характерный радиус глобулы. Оценки показывают, что либрационные максимумы в спектре коэффициента поглощения, связанные с характерным размером глобулы, даже если они наблюдаются, выходят далеко в длинноволновую область по отношению к терагерцовым частотам. Таким образом, в терагерцовой области для полиметилметакрилата наблюдается только максимум коэффициента поглощения, связанный с размером одного звена макромолекулы.

Из графиков на рис. 6 следует, что максимальный коэффициент поглощения (который соответствует наиболее тёмному оттенку) в среднем приходится на частоты, близкие к 2,8 ТГц. Известно также, что скорость поперечных звуковых колебаний C_t в полиметилметакрилате равна 1400 м/с [14]. Подставляя эти данные в формулу (4), получаем $d \approx 0,5$ нм. Эта величина хорошо согласуется с размером звена макромолекулы полиметилметакрилата $d \approx 0,52 \div 0,59$ нм (см. выше). Отметим, что либрационные возбуждения в этом полимере появляются на фоне поглощения, обусловленного водородными связями.

4.3. Полистирол

Синдиотактический полистирол — это жёсткий аморфный полимер с высоким оптическим пропусканием. Температура стеклования этого полимера близка к 100 °С.

Данные по поглощению терагерцового излучения в полистироле представлены на рис. 7. В спектре коэффициента поглощения наблюдаются максимумы на частоте 3,2 ТГц. При этом известно, что скорость поперечных звуковых колебаний в полистироле $C_t = 1\,120$ м/с. Характерные размеры, определяемые по рентгеноструктурному анализу, равны 0,88 и 0,45 нм. Последний из этих размеров, очевидно, связан с размером звена полистирола, что неплохо согласуется с диаметром бензольного кольца в звене полистирола $d = 0,253$ нм. Характерные размеры, полученные по данным рентгеноструктурного анализа для полистирола, неплохо соответствуют частоте максимума либрационных возбуждений порядка 3,2 ТГц (см. рис. 7; размер, подставляемый в формулу (4), равен $d \approx 0,35$ нм).

4.4. Сополимер норборнена и этилена и полидициклопентадиен

К сожалению, данные по скорости звука в этих полимерах отсутствуют. Можно сказать только, что эти полимеры исключительно жёсткие и, следовательно, скорость звука в них сравнительно велика.

Основные параметры полидициклопентадиена: молекулярная формула $C_{10}H_{12}$, молекулярный вес 132,20 а. е. м, плотность $0,976 \text{ г/см}^3$, температура стеклования примерно 170°C . В предельном случае это плотно сшитый полимер, каждое звено которого соединено с четырьмя соседними звеньями. Однако желтоватая окраска этого полимера заставляет предполагать большое количество нераскрытых двойных связей в звеньях его макромолекул. Полидициклопентадиен имел не очень хорошее качество, поэтому измерения в терагерцовой области частот проводились только для сополимера норборнена и этилена (версия 95) — аналог коммерчески доступного материала «TOPAS».

На рис. 8 чётко виден максимум коэффициента поглощения при частоте $\nu \approx 3,2 \text{ ТГц}$.

Угловой спектр дифрагировавшего в сополимере норборнена и этилена (версия 95, соответствует температуре стеклования 95°C) рентгеновского излучения имеет маленький дополнительный пик неоднородности, соответствующий размеру $8,0 \text{ \AA}$ (слева на рис. 4). Возможно, что неоднородность с размером $5,22 \text{ \AA}$ соответствует одной молекуле норборнена и этилена в насыщенном бициклическом звене полимера. В то же самое время, размер $8,0 \text{ \AA}$, возможно, соответствует двум соседним звеньям норборнена. В реальном полимере (версия 95) такой вариант возможен. Размер $5,22 \text{ \AA}$, проявляющийся во всех исследованных производных от норборнена полимерах, соответствует одной отдельной молекуле. Похоже, что поперечная скорость звука в этом твёрдом полимере согласно (4) равна $C_t \approx 1670 \text{ м/с}$.

Из табл. 1 следует, что в терагерцовом диапазоне частот в спектре поглощения все исследованные полимеры имеют сравнительно узкий максимум, скорее всего обусловленный возбуждением либрационных колебаний. Предположительные данные в таблице выделены курсивом.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что во всех полимерах наблюдаются более или менее сильные либрационные максимумы, соответствующие колебаниям отдельных звеньев макромолекул. Данные, полученные для полиметилметакрилата и полистирола, позволяют утверждать, что известные соотношения между размером неоднородности, определённой с помощью рентгеноструктурного анализа, и частотой максимумов либрационных колебаний в терагерцовой области частот соблюдаются с точностью не хуже 20%. Получены данные по сополимерам норборнена и этилена, являющегося перспективным материалом для электроники терагерцового диапазона частот. В частности, при сравнительно небольшом охлаждении до -75°C коэффициент поглощения на частоте 1 ТГц составляет $0,25 \text{ см}^{-1}$, т. е. сравнительно мал. На примере тефлона показано, что спектр коэффициента поглощения в терагерцовой области частот, измеренный в соответствующем диапазоне температур, позволяет спектроскопическим образом оценить температуру стеклования.

Авторы благодарят В. И. Соколова (ОПЛТ ИПЛИТ РАН) и А. П. Шкуринова (физфак МГУ им. М. В. Ломоносова) за полезные стимулирующие дискуссии. Работа поддержана РФФИ (грант 14-02-00846).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jansen C., Wietske S., Koch M. // Optical Sciences. Springer, 2013. V. 171. Terahertz Spectroscopy and Imaging. P. 327.
2. Китай М. С., Назаров М. М., Соколов В. И. и др. // Всеросс. конф. «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров»: Сб. тезисов. М.: ИНЭОС РАН, 2012. С. 36.
3. Рыжов В. А. // Физика твёрдого тела. 2002. Т. 44, № 12. С. 2229.
4. Исакова Ю. Современные методы анализа. Рентгеноструктурный анализ. Томск, 2012.
5. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
6. Lee Y. S. Principles of terahertz science and technology. Springer, 2009.
7. Быков В. И., Маковецкий К. Л., Попов Д. С. и др. // Докл. РАН. 2011. Т. 439, № 6. С. 764.
8. Bermeshev M., Bulgakov D., Demchuk D., et al. // Polymer J. 2013. V. 45. P. 718.
9. Лебедев Ю. А., Королёв Ю. М., Поликарпов В. М. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55, № 4. С. 651.
10. Johnson K. W, Rabolt J. F. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58, No. 10. P. 4536.
11. Китай М. С., Сорока А. М., Рудой И. Г. и др. // Перспективные материалы. 2010. № 3. С. 168.
12. Багрянский В. А., Малиновский В. К. и др. // Физика твёрдого тела. 1988. Т. 30, № 8. С. 2380.
13. Гроссберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
14. Смирнов В. И., Судьенков Ю. В. // Журн. техн. физ. 2011. Т. 81, № 12. С. 114.
15. Snobhana E. // Int. J. Modern Engin. Res. 2012. V. 2, No. 3. P. 1092.

Поступила в редакцию 17 января 2014 г.; принята в печать 3 декабря 2014 г.

STRUCTURE-SENSITIVE MAXIMA IN THE ABSORPTION SPECTRA OF POLYMERS IN THE TERAHERTZ FREQUENCY RANGE

M. S. Kitai, M. M. Nazarov, D. A. Sapozhnikov, V. I. Bykov, M. V. Bermeshev, S. A. Bulgakova, and B. F. Shklyaruk

The basic sizes characterizing the morphology of a few practically important synthetic organic polymers in the glass-like and viscoelastic states are confronted with the maxima of the absorption spectra in the terahertz frequency range. These sizes are determined using the X-ray diffraction technique. The absorption spectra of these polymers have been measured by the method of terahertz time-domain spectroscopy in the temperature range from helium to room temperatures.