

## Bemerkungen zur Phononen-Wechselwirkung in Polymeren

H. BAUR

Meß- und Prüflaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-fabrik AG, 67 Ludwigshafen am Rhein

(Z. Naturforsch. 26 a, 979—988 [1971]; eingegangen am 26. Februar 1971)

*Remarks on the Phonon-Interaction in Polymers*

The stiffness of the polymer chains provokes a part of the acoustical low frequency phonons in polymer crystals to behave like free particles charged with mass, as far as their energy-momentum-relation is concerned. The influence of this „mass“ on the 3-phonon-processes and on the phonon-electron-interaction in the isolated linear chain, in a Bravais lattice built up of linear chains, and in the isolated planar zig-zag-chain is investigated. It is shown that the „inert“ phonons are especially exposed in the case of phonon-phonon- and phonon-electron-interaction.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Polymer-Kristallen und vergleichbaren niedermolekularen Kristallen ist durch die starke Anisotropie der Polymer-Kristalle gegeben, die dadurch hervorgerufen wird, daß die Gitterbausteine in Kettenrichtung durch starke kovalente Bindungen verknüpft sind, während in den anderen Richtungen verhältnismäßig schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte herrschen. Dementsprechend entartet das Phononen-Spektrum eines (dreidimensionalen) Polymer-Kristalls mit steigender Phononen-Energie mehr und mehr in das Spektrum der Phononen einer isolierten (eindimensionalen) Kette. TARASOW und LIFSHITZ<sup>1</sup> haben daraus geschlossen, daß die Wärmekapazität von Polymer-Kristallen nur in einem kleineren Temperaturbereich oberhalb des absoluten Nullpunktes dem Debyeschen  $T^3$ -Gesetz genügen könnte und in einem daran anschließenden Temperaturbereich dem „eindimensionalen“ Debyeschen  $T$ -Gesetz folgen sollte.

Tatsächlich ist jedoch die  $T^3$ -Abhängigkeit der Wärmekapazität z. B. des 100% kristallinen Polyäthylens auf  $0^\circ \leq T \leq 10^\circ\text{K}$ , d. h. auf einen noch kleineren Bereich als nach Tarasow und Lifschitz zu erwarten wäre, beschränkt. Ferner verläuft die Wärmekapazität des 100% kristallinen Polyäthylens<sup>2</sup>, im Widerspruch zu Tarasow und Lifschitz, zwischen  $30^\circ\text{K}$  und  $50^\circ\text{K}$  nach

$$c_V = a_3 T^3 + a_{3/2} T^{3/2} \quad (1)$$

und zwischen  $100^\circ\text{K}$  und  $190^\circ\text{K}$  nach

<sup>1</sup> V. V. TARASOW, Zhur. Fiz. Khim. **24**, 111 [1950]; **27**, 1430 [1953]. — V. V. TARASOW u. G. A. YUNITSKII, Zhur. Fiz. Khim. **39**, 2077 [1965]. — E. M. LIFSHITZ, JETP **22**, 471 [1952].

$$c_V = a_1 T + a_{1/2} T^{1/2}. \quad (2)$$

Als Ursache für die zusätzlichen Glieder in (1) und (2) ist die Biegesteifigkeit der Polymer-Ketten anzusehen, die der Verformung der Valenzwinkel eine Kraft entgegenstellt. Sie bewirkt, daß ein Teil der akustischen Phononen sich bei kleineren Impulsen in bezug auf ihre Energie-Impuls-Relation und in bezug auf die Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit vom Impuls wie mit Masse belegte freie Teilchen verhalten. Da Phononen der Bose-Statistik folgen, führen diese „tragen“ Phononen, wie die Magnonen in einem Ferromagneten, zu einem Beitrag zur Wärmekapazität, der bei tieferen Temperaturen dem Blochschen  $T^{3/2}$ -Gesetz genügt. Der zweite Term in (2) ist das „eindimensionale“ Analogon zum Blochschen Gesetz.

Es ist nun zu vermuten, daß die „Trägheit“ eines Teiles der akustischen Phononen in Polymer-Kristallen auch einen Einfluß auf die Phonon-Phonon- und Phonon-Elektron-Wechselwirkung hat. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, hier einen ersten Einblick zu gewinnen. Wir beschränken uns dabei auf die Betrachtung der rein dynamischen Effekte. Die Wirkung der kinematischen Koeffizienten, die auf Grund der starken Anisotropie der Polymer-Kristalle den im folgenden aufgezeigten Effekten unter Umständen entgegengerichtet sein kann, müssen wir außer acht lassen, da die nicht-linearen Kräftekonstanten (bzw. die entsprechenden nicht-linearen elastischen Kenngrößen) nicht bekannt sind.

<sup>2</sup> H. BAUR, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **244**, 293 [1971].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

## 1. Phononen-Wechselwirkung in der linearen Kette mit kovalenten Bindungen

Qualitativ kann man den Einfluß der Biegesteifigkeit auf die Phonon-Phonon-Wechselwirkung schon an dem einfachen Beispiel der linearen Kette klären. Wir betrachten daher zunächst eine isolierte lineare Kette, bei der gleiche Punktmassen  $M$  in gleichem Abstand  $c$  angeordnet und mit Federn der Stärke  $\beta$  verbunden sind. Die Massen sollen kovalent gebunden sein. Wir haben daher noch eine zweite Federkonstante  $\varkappa' \equiv c \varkappa$  einzuführen, die der Kraft zugeordnet ist, die der Verformung der Valenzwinkel entgegensteht.

Für die longitudinal polarisierten Streckschwingungen der Kette, die allein die  $\beta$ -Federn beanspruchen, erhält man bekanntlich<sup>3</sup> die Dispersionsrelation

$$\omega = [2(\beta/M)(1 - \cos ck)]^{1/2} \quad (3 \text{ a})$$

( $\nu \equiv \omega/2\pi$ : Frequenz der Schwingungen;  $k \equiv 2\pi/\lambda$ : Wellenzahl der Schwingungen). Die transversal polarisierten Biegeschwingungen beanspruchen dagegen in erster Linie die Valenzwinkel; die Beanspruchung der Valenzbindungen kann demgegenüber, bei nicht zu großen Auslenkungen, vernachlässigt werden. Als Dispersionsrelation erhält man hier<sup>4</sup>

$$\omega = 2(\varkappa/M)^{1/2}(1 - \cos ck). \quad (4 \text{ a})$$

Im Bereich  $\lambda \gg 2c$  folgt aus (3 a)

$$\omega = (\beta/M)^{1/2}ck, \quad (3 \text{ b})$$

und aus (4 a)

$$\omega = (\varkappa/M)^{1/2}c^2k^2. \quad (4 \text{ b})$$

In bezug auf ihre Dispersion bei größeren Wellenlängen verhalten sich also formal die longitudinalen Phononen wie masselose Photonen mit einer konstanten Geschwindigkeit  $v_l = c(\beta/M)^{1/2}$ , die transversalen Phononen dagegen wie mit einer Masse

$$m_{\text{Ph}} = \hbar M^{1/2}/2c^2\varkappa^{1/2}$$

belegte freie Teilchen oder wie die Magnonen in einem Ferromagneten, die sich mit einer Geschwindigkeit  $v_t = p/m_{\text{Ph}}$  [ $p \equiv \hbar k$ : (Quasi-)Impuls] bewegen<sup>5</sup>. Werte, wie sie etwa für Polyäthylen zutreffen ( $M = 2,3 \cdot 10^{-23}$  g,  $c = 2,5 \cdot 10^{-8}$  cm,  $\varkappa = 1,7 \cdot 10^4$

<sup>3</sup> Vgl. z. B. G. LEIBFRIED, Handbuch der Physik (Herausg. S. FLÜGGE), Bd. VII, Teil 1, Springer-Verlag, Berlin 1955.

<sup>4</sup> Vgl. z. B. H. BAUR, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **241**, 1057 [1970].

dyn/cm), führen auf „Massen“  $m_{\text{Ph}}$ , die etwas mehr als 30 Elektronen-Massen betragen.

Der für die Phononen-Wechselwirkung wesentlichste Unterschied zwischen (3) und (4) besteht darin, daß die Gruppengeschwindigkeit  $v_l = d\omega_l/dk$  der longitudinalen Phononen mit steigender Wellenzahl stetig abnimmt, während die Gruppengeschwindigkeit  $v_t = d\omega_t/dk$  der transversalen Phononen mit größer werdender Wellenzahl bis  $k = \pi/2c$  ansteigt. Ebenso fällt die Phasengeschwindigkeit  $c_l = \omega_l/k$  der longitudinalen Phononen mit steigender Wellenzahl stetig ab, während die Phasengeschwindigkeit  $c_t = \omega_t/k$  der transversalen Phononen fast bis zur Grenze der ersten Brillouin-Zone ( $k = \pi/c$ ) hin ansteigt (vgl. Abb. 1). Im Bereich  $\lambda \gg 2c$  sind dabei  $v_l$  und  $c_t$  erheblich kleiner als  $v_l$  und  $c_l$ , auch dann, wenn die Federkonstanten  $\beta$  und  $\varkappa$  in der gleichen Größenordnung liegen. Ferner gilt im Bereich

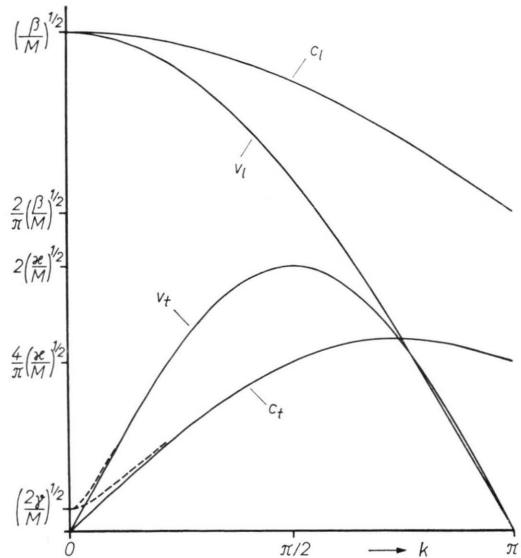


Abb. 1. Gruppengeschwindigkeiten  $v_l$ ,  $v_t$  und Phasengeschwindigkeiten  $c_l$ ,  $c_t$  der longitudinal und transversal polarisierten Skelettschwingungen, die sich entlang einer isolierten linearen Kette aus gleichen Massen  $M$  ausbreiten, als Funktion der Wellenzahl  $k$  nach (3) und (4).  $\beta$ : Federkonstante für die Valenzbindungen entlang der Kette;  $\varkappa$ : Biegesteifigkeit der Valenzwinkel. Für das Verhältnis  $\varkappa/\beta$  wurde 0,07 angenommen; der Abstand zwischen benachbarten Kettengliedern wurde gleich 1 gesetzt. Die gestrichelten Kurven geben die Korrektur an, die nach (10) durch zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte hervorgerufen wird, wenn  $\gamma/\beta = 0,001$  ist;  $\gamma$ : Federkonstante der Wechselwirkung zwischen den übernächsten Nachbarn in benachbarten Ketten.

<sup>5</sup> Die Analogie zu den Magnonen reicht über den ganzen Bereich  $2c \leq \lambda \leq \infty$ , wenn man sich auf den Vergleich mit einer linearen ferromagnetischen Spin-Kette beschränkt.

$\lambda \gg 2c$  zwar  $v_1 = c_1$ , jedoch  $v_t = 2c_t$ , so daß die transversalen Phononen bis  $\lambda \rightarrow \infty$  einer Dispersion unterliegen.

Es liegt auf der Hand, daß damit in Polymeren in bezug auf die Phonon-Phonon-Wechselwirkung völlig andere energetische Verhältnisse entstehen und z. B. bei der Wärmeleitung die den Wärmewiderstand erzeugenden Phononen-Prozesse anders zusammengesetzt sind als in vergleichbaren niedermolekularen Substanzen.

Betrachten wir z. B. den Zerfall

$$l_1 \rightarrow t_2 + t_3$$

eines niederenergetischen longitudinalen Phonons  $l_1$  mit vorgegebenem  $\omega_1$  in zwei transversale Phononen  $t_1$  und  $t_2$ . Im Normalfall, in dem beide Zweige eine normale Dispersion aufweisen und etwa  $c_l = 2c_t$  gilt, fordern der Energie- und Impuls-Erhaltungssatz notwendig  $\omega_3 \ll \omega_2 \approx \omega_1$  und  $k_3 \ll k_2 \approx k_1$ . Folgen dagegen die transversalen Phononen der Relation (4), so wird für den gleichen Prozeß

$$\omega_3 \approx \omega_2 \approx \omega_1/2 \quad \text{und} \quad k_3 \approx k_2 \gg k_1,$$

wobei die Beträge der Wellenzahlen  $k_2$  und  $k_3$  um mehr als eine Zehnerpotenz größer sein können als im Normalfall.

Weiterhin ist der Anstieg der Gruppengeschwindigkeit  $v_t$  im Intervall  $0 \leq k < \pi/2c$  gleichbedeutend mit einer konvexen Krümmung der Dispersionsrelation (4) gegen die  $k$ -Achse. Das heißt, im Falle der transversalen Phononen wird die Grundvoraussetzung der Herpinschen Auswahlregeln nicht mehr erfüllt.

Ist ein l-Zweig und ein (entarteter) t-Zweig vorhanden und sind beide Zweige (wie im Normalfall) konkav gegen die  $k$ -Achse gekrümmmt, so sind nach HERPIN<sup>6</sup> unter den 3-Phonen-Prozessen in einer vorgegebenen Richtung, auf Grund des Energie- und Impuls-Erhaltungssatzes, nur Übergänge der Form

$$l_1 \not\rightarrow t_2 + t_3 \quad (5)$$

und

$$l_1 \not\rightarrow l_2 + t_3 \quad (6)$$

möglich. Insbesondere sind Prozesse unter Phononen, die demselben Zweig angehören, unmöglich. Die konvexe Krümmung der Dispersionsrelation

(4) bewirkt hingegen, daß auch Übergänge der Form

$$t_1 \not\rightarrow t_2 + t_3 \quad (7)$$

erlaubt sind, bei denen alle drei Phononen demselben (einfach entarteten) t-Zweig zugehören.

Um die direkte Wirkung der „Trägheit“ auf die Prozesse (5) bis (7) abschätzen zu können, nehmen wir an, daß auch im Falle der (stark anisotropen) Polymeren sich die Übergangswahrscheinlichkeiten, wie in der Herpinschen Kontinuums-Näherung<sup>7</sup>, in einen kinematischen Faktor und einen dynamischen Faktor aufspalten lassen:

$$|\langle \dots N_1, N_2, N_3 \dots | \Phi_3 | \dots N_1 - 1, N_2 + 1, N_3 + 1 \dots \rangle|^2 = A^2 \frac{k_1^2 k_2^2 k_3^2}{\omega_1 \omega_2 \omega_3} N_1 (N_2 + 1) (N_3 + 1) \quad (8a)$$

bzw.

$$|\langle \dots N_1, N_2, N_3 \dots | \Phi_3 | \dots N_1 + 1, N_2 - 1, N_3 - 1 \dots \rangle|^2 = A^2 \frac{k_1^2 k_2^2 k_3^2}{\omega_1 \omega_2 \omega_3} (N_1 + 1) N_2 N_3 \quad (8b)$$

( $\Phi_3$ : kubisches Glied der Taylor-Entwicklung des Wechselwirkungspotentials  $\Phi$  der Gitterbausteine;  $N_i$ : Anzahl der Phononen). Der kinematische Faktor  $A^2$  ist von den elastischen Daten des Gitters und von der Ausbreitungsrichtung und der Polarisation der Phononen, nicht aber von der Energie und dem Impuls der Phononen abhängig. Die „Trägheit“ der transversalen Phononen geht daher nur über die Faktoren  $k^2/\omega$  in die Übergangswahrscheinlichkeiten ein.

Die Funktionen  $k^2/\omega$  von  $k$  nach (3) und (4) sind in Abb. 2 durch die ausgezogenen Kurven dargestellt. Der Normalfall nach (3) wird durch die Kurve (l), der Fall der „trägen“ Phononen nach (4) durch die Kurve (t) beschrieben. Man erkennt, daß die anormale Dispersion der transversalen Phononen, verglichen mit dem Normalfall, die Übergangswahrscheinlichkeiten (8) vergrößert. Dies gilt besonders im Bereich kleinerer Impulse. Bei gleichen Anzahlen  $N_i$  und gleichen Koeffizienten  $A$  sind also, wenn nicht gerade  $\beta \ll 4\alpha$  gilt, die 3-Phonen-Prozesse (5) bis (7) um so wahrscheinlicher, je mehr transversale Phononen an ihnen beteiligt sind. Der anormale Prozeß (7) erhält hierdurch noch ein zusätzliches Gewicht. Sofern der kinematische Faktor

<sup>6</sup> A. HERPIN, Ann. Physique **7**, 91 [1952]. Wir lassen hier und im folgenden außer acht, daß die Herpinschen Regeln auch auf Grund der Energieunschärfe (Stoßverbreiterung der Dispersionsrelationen) durchbrochen werden; vgl. hierzu H. BROSS, Phys. Stat. Sol. **2**, 481 [1962].

<sup>7</sup> A. HERPIN, loc. cit. oder J. M. ZIMAN, Electrons and Phonons, At the Clarendon Press, Oxford 1960, S. 148.

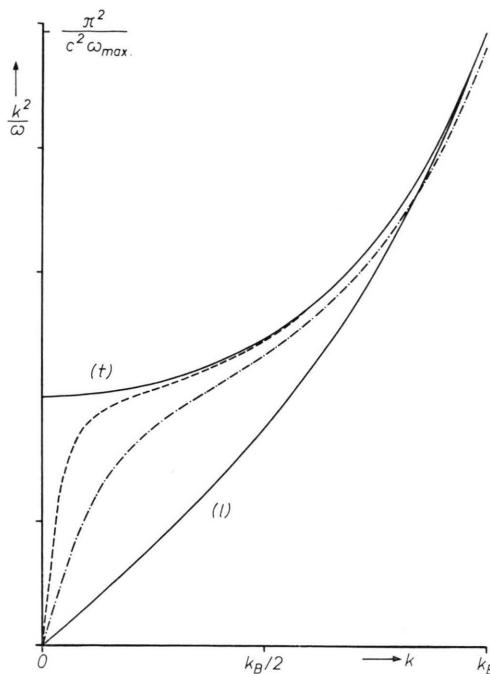


Abb. 2. Dynamischer Koeffizient  $k^2/\omega$  als Funktion der Wellenzahl  $k$ .  $k_B$ : Grenze der ersten Brillouin-Zone. Die ausgezogenen Kurven (l) und (t) beziehen sich auf die Streck- und Biegeschwingungen (3) und (4), die sich entlang einer isolierten linearen Kette ausbreiten. Beide Kurven wurden auf die gleiche Maximal-Frequenz  $\omega_{\max}$  normiert ( $c$ : Abstand der Kettenglieder). Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die Biegeschwingungen (10), die sich entlang der Kette im zwischenmolekularen Wechselwirkungsfeld benachbarter Ketten ausbreiten. Die strich-punktierte Kurve gibt den dynamischen Koeffizienten der Biegeschwingungen wieder, die sich nach (10) in einem tetragonalen Bravais-Gitter aus linearen Ketten in Richtung der Diagonalen  $\{\pi/a; 0; \pi/c\}$  ausbreiten. Die Maximal-Frequenz dieser Schwingungen wird gegenüber der in der Abbildung als Einheit verwendeten Maximal-Frequenz  $\omega_{\max}$  der Biegeschwingungen in der isolierten Kette durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungs Kräfte etwas erhöht.

diesen Effekt nicht aufwiegt, folgt daraus, daß die mittlere Lebensdauer der Phononen in Polymer-Kristallen kleiner ist als in vergleichbaren niedermolekularen Kristallen. Speziell ist die Lebensdauer der hochfrequenten transversalen Phononen kleiner als die der longitudinalen Phononen, während unter normalen Umständen die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen<sup>8</sup>. Eine gewisse Stütze für diesen Schluß finden wir in der Wärmeleitfähigkeit des 100% kristallinen Polyäthylen, aus der man abschätzen kann, daß die mittlere Relaxationslänge (mittlere „freie Weglänge“) der Phononen extrem klein ist<sup>9</sup>.

<sup>8</sup> R. ORBACH u. L. A. VREDEVOE, Physics I, 91 [1964].

Wir stellen also fest, daß diejenigen Phononen, die die Biegesteifigkeit der Polymer-Ketten beanspruchen, in bezug auf die Phonon-Phonon-Wechselwirkung besonders exponiert sind.

In der isolierten linearen Kette sind allerdings Prozesse der Form (7) nach (4) nur möglich, wenn  $t_1$  auf dem Rande der ersten Brillouin-Zone liegt. Das bedingt eine wesentliche Einschränkung im Falle des eindimensionalen Problems. Im nächsten Abschnitt soll gezeigt werden, daß es sich hierbei, wie auch bei dem endlichen Faktor  $k^2/\omega$  für  $k=0$  und den mit  $k$  verschwindenden Geschwindigkeiten  $v_t$  und  $c_t$  nur um Eigenheiten des eindimensionalen Gitters handelt, die im dreidimensionalen Gitter aufgehoben werden.

In bezug auf die Phonon-Elektron-Wechselwirkung sind in der isolierten linearen Kette keine Besonderheiten zu erwarten, da die Gitter-Dilatation allein durch die normalen longitudinalen Phononen besorgt wird. Auch hier finden wir jedoch im dreidimensionalen Gitter (Abschn. 2) und in der ebenen Zickzack-Kette (Abschn. 3) andere Verhältnisse vor.

## 2. Phononen-Wechselwirkung in einem aus linearen Ketten aufgebauten dreidimensionalen Gitter

Die Blochsche  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit des Beitrages der „trägen“ Phononen zur Wärmekapazität in (1) reicht nicht bis  $T \rightarrow 0$ ; sie geht vielmehr mit fallender Temperatur kontinuierlich in eine Debyesche  $T^3$ -Abhängigkeit über. Das bedeutet, daß die „Trägheit“ der transversalen Phononen, die wir bei der isolierten Kette gefunden haben, im dreidimensionalen Festkörper nicht bis  $\omega \rightarrow 0$  bestehen kann. Die zwischenmolekularen Bindungs Kräfte (im Falle des Polyäthylen schwache van der Waals-Bindungen) wirken der „Trägheit“ entgegen. Es erhebt sich somit die Frage, inwieweit die in Abschn. 1 aufgezeigten Effekte unter der Einwirkung des zwischenmolekularen Wechselwirkungsfeldes erhalten bleiben.

Um diese Frage wenigstens in groben Zügen beantworten zu können, betrachten wir im folgenden einen unendlich ausgedehnten Kristall aus parallel gerichteten linearen Ketten, deren Glieder ein tetragonales Bravais-Gitter bilden. Der Abstand benach-

<sup>9</sup> Nach YASAKU WADA (mündliche Mitteilung) und eigenen Abschätzungen aus den Messungen von K. EIERMANN, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 201, 3 [1965].

barter Kettenglieder in Kettenrichtung betrage  $c$ , der senkrecht zu den Ketten  $a = b$ . Zur Beschreibung der Wechselwirkung der Kettenglieder untereinander seien die folgenden Federkonstanten eingeführt:

- $\beta$  für die hauptvalenten Bindungen der Kettenglieder,
- $\varkappa$  für die Valenzwinkelbeanspruchung in den Ketten,
- $\alpha$  für die Wechselwirkung der Kettenglieder mit ihren nächsten Nachbarn in den Nachbarketten,
- $\gamma, \delta$  für die Wechselwirkung der Kettenglieder mit ihren übernächsten Nachbarn in den Nachbarketten.

Vorausgesetzt sei  $\beta > 4\varkappa \gg \alpha \gg \gamma = \delta$ . An Stelle von (3) erhält man dann

$$\omega = \left[ \frac{2}{M} \beta (1 - \cos c k_z) + \frac{4}{M} \gamma (2 - \cos c k_z \cos a k_x - \cos c k_z \cos a k_y) \right]^{1/2} \quad (9)$$

und an Stelle von (4)

$$\omega = \left[ \frac{4}{M} \varkappa (1 - \cos c k_z)^2 + \frac{2}{M} \alpha (1 - \cos a k_x) + \frac{4}{M} \gamma (2 - \cos a k_x \cos a k_y - \cos a k_x \cos c k_z) \right]^{1/2} \quad (10)$$

( $k_x, k_y, k_z$ : kartesische Komponenten des Wellenausbreitungsvektors  $\mathbf{k}$ ;  $z$ : Koordinate in Kettenrichtung). Wegen der Symmetrie des Gitters können in (10)  $k_x$  und  $k_y$  vertauscht werden<sup>10</sup>.

Die Gitterschwingungen nach (9) und (10) sind im allgemeinen weder longitudinal noch transversal polarisiert. Sofern jedoch  $\alpha \gg \gamma, \delta$  gilt, können wir auch weiterhin zwischen Streckschwingungen und Biegeschwingungen unterscheiden: Der Zweig (9) enthält dann nur Schwingungen, bei denen die Gitterbausteine annähernd in Kettenrichtung ausgelenkt werden (Streckschwingungen), der Zweig (10) nur Schwingungen, bei denen die Gitterbausteine annähernd senkrecht zu den Ketten ausgelenkt werden (Biegeschwingungen). Entsprechend werden wir im folgenden die (9) zugeordneten Phononen als s-Phononen und die (10) zugeordneten Phononen als b-Phononen bezeichnen. Daneben verwenden wir aus praktischen Gründen die Klassifizierung von KLEMENS<sup>11</sup>, nach der die Phononen aus dem Zweig mit der höchsten Phasengeschwindigkeit als l-Phononen und die Phononen aus den Zweigen mit der niedrigeren Phasengeschwindigkeit als t-Phononen

bezeichnet werden. Die beiden Bezeichnungsweisen sind nicht identisch. Zum Beispiel besitzen in Kettenrichtung die s-Phononen, in Richtung senkrecht zu den Ketten dagegen die b-Phononen die größere Phasengeschwindigkeit<sup>12</sup>. Ferner setzen wir weiterhin der Einfachheit halber voraus, daß die t-Zweige untereinander entartet sind. Das ist tatsächlich nicht in allen Richtungen der Fall<sup>12</sup>. Die Berücksichtigung zweier verschiedener t-Zweige würde jedoch nur zu einer komplizierteren Formulierung des Problems führen, an den Effekten, die wir hervorheben wollen, im Prinzip aber nichts ändern.

Sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungs Kräfte von der Waals-Kräfte, so liegt das Verhältnis  $\gamma/\beta$  etwa in der Größenordnung 1/1000<sup>13</sup>. In Kettenrichtung ( $k_x = k_y = 0$ ) ergibt sich damit ein nur sehr geringer, in den Abb. 1 und 2 nicht erfaßbarer Unterschied zwischen (3) und (9). Dieses Resultat wird allerdings mitbestimmt durch die vorgegebene einfache Gitterstruktur, deren Symmetrie bewirkt, daß sich in (9) die mit  $\alpha$  behafteten Glieder gerade aufheben. Auf jeden Fall bleibt aber, wie zu erwarten, die Dispersion der s-Phononen unter dem Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkungs Kräfte in allen Richtungen normal.

Eine wesentliche Änderung ergibt sich dagegen beim Übergang von (4) nach (10). In Übereinstimmung mit dem Verlauf der Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen folgt aus (10), daß die für die „Trägheit“ der Phononen charakteristische konvexe Krümmung der Dispersionsrelationen gegen die  $k$ -Achse ( $k$ : Betrag des Wellenzahlvektors  $\mathbf{k}$ ) mit  $k \rightarrow 0$  verschwindet. Die b-Phononen mit sehr kleinem Impuls unterliegen daher, wie die s-Phononen, keiner Dispersion. Ihre Gruppengeschwindigkeit wird für  $k \rightarrow 0$  mit der Phasengeschwindigkeit identisch und bleibt endlich (gestrichelte Kurven in Abb. 1). Eine gewisse Anomalie gegenüber den s-Phononen bleibt jedoch bestehen. Der Grenzwert der Gruppen- bzw. Phasengeschwindigkeit der b-Phononen fällt erheblich kleiner aus als der Grenzwert, der bei normaler Dispersion zu erwarten wäre. Das liegt daran, daß er nicht (wie im Normalfall) durch die Biegesteifigkeit  $\varkappa$ , sondern durch die Para-

<sup>10</sup> Vgl. W. H. STOCKMAYER u. C. E. HECHT, J. Chem. Phys. **21**, 1954 [1953]. — S. M. GENENSKY u. G. F. NEWELL, J. Chem. Phys. **26**, 486 [1957] oder B. WUNDERLICH u. H. BAUR, Adv. Polymer Sci. **7**, 151 [1970].

<sup>11</sup> P. G. KLEMENS, Solid State Physics (ed. F. SEITZ u. D. TURNBULL) **7**, 1 [1958].

<sup>12</sup> Vgl. H. BAUR, loc. cit.<sup>2</sup>.

<sup>13</sup> Vgl. z. B. W. H. STOCKMAYER u. C. E. HECHT, loc. cit.<sup>10</sup>; H. BAUR, loc. cit.<sup>2</sup>.

meter der zwischenmolekularen Wechselwirkung  $\alpha$  und  $\gamma$  bestimmt wird.

Wie weit der dispersionslose Bereich der b-Phonen reicht, hängt von ihrer Ausbreitungsrichtung und von dem Verhältnis  $\alpha/\varkappa$  bzw.  $\gamma/\varkappa$  der Stärke der zwischenmolekularen Bindungen zur Biegesteifigkeit der Ketten ab. Er ist am kleinsten für die sich in Kettenrichtung ausbreitenden b-Phonen und am größten für die sich senkrecht zu den Ketten ausbreitenden b-Phonen.

Wichtig für unsere Fragestellung ist, daß sich, wenn nur  $\varkappa \gg \alpha, \gamma$  und  $|k_z| > 0$  gilt, an den dispersionslosen Bereich nach wie vor ein Bereich anschließt, in dem die Dispersionsrelationen convex gegen die  $k$ -Achse gekrümmmt sind und Gruppen- und Phasengeschwindigkeit mit wachsendem  $k$  ansteigen (vgl. Abb. 1 und 3)<sup>14</sup>. Auch unter der Wirkung der zwischenmolekularen Bindungen verhalten sich also die b-Phonen im allgemeinen bei kleineren (aber nicht zu kleinen) Impulsen in bezug auf ihre Energie-Impuls-Relation wenigstens näherungsweise wie mit Masse belegte freie Teilchen, sobald die Kettensteifigkeit die zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte übertrifft. Eine Ausnahme bilden hier, wie ohne weiteres aus (10) ersichtlich ist, lediglich diejenigen b-Phonen, die sich in dem verhältnismäßig schmalen Raumwinkelbereich  $\{k_z \approx 0; k_x, k_y: \text{beliebig}\}$  ausbreiten.

Bezeichnen wir mit  $\vartheta, \varphi$  die Polar-Winkel im  $\mathbf{k}$ -Raum ( $\vartheta = 0, \pi$ : Kettenrichtung), so können wir näherungsweise den Ausbreitungsbereich der „trägen“ b-Phonen durch den Doppelkegel

$$\{0 \leq \vartheta \leq \vartheta_1 < \pi/2 < \pi - \vartheta_1 \leq \vartheta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi\} \quad (11)$$

beschreiben.

In den Ausbreitungsrichtungen  $\mathbf{k}/k$ , die innerhalb dieses Doppelkegels liegen, gelten für die Phonon-Phonon-Wechselwirkung die Übergangsmöglichkeiten (5), (6) und (7) mit  $\mathbf{l} = \mathbf{s}$  und  $\mathbf{t} = \mathbf{b}$ . Bei Prozessen der Form (7) liegt  $\mathbf{t}_1 = \mathbf{b}_1$  nun jedoch

<sup>14</sup> Die dem Abschnitt 2 zugrunde liegenden expliziten Rechnungen wurden mit dem Verhältnis  $\alpha/\varkappa = 1/5$  ausgeführt. Das entspricht etwa den Verhältnissen in Polyäthylen, wenn man die Grenzfrequenz der Biegeschwingungen in der linearen Kette mit der real bei  $570 \text{ cm}^{-1}$  gelegenen Grenzfrequenz der akustischen Schwingungen identifiziert. Tatsächlich ist das Verhältnis  $\alpha/\varkappa$  im Falle des Polyäthylen noch etwas kleiner, da bei gleichem  $\varkappa$  die Grenzfrequenz der Biegeschwingungen der linearen Kette bei höheren Frequenzen liegt, als die akustische Grenze in der real vorhandenen ebenen Zickzack-Kette (vgl. Abschn. 3, insbesondere Abb. 4).

nicht mehr, wie das bei der isolierten Kette der Fall war, notwendig auf dem Rande  $k_B$  der ersten Brillouin-Zone. In Abb. 3 wird gezeigt, daß z. B. hochfrequente b-Phonen mit  $k < k_B$ , die sich in Richtung der Quader-Diagonalen  $\{k_x = k_y = \pi/a; k_z = \pi/c\}$  ausbreiten, nach (7) sowohl mit  $\omega_1 \approx \omega_3 \gg \omega_2$  (I) oder  $\omega_1 \approx \omega_2 \gg \omega_3$  (II), als auch mit  $\omega_1/2 \approx \omega_2 \approx \omega_3$  (III) zerfallen können.

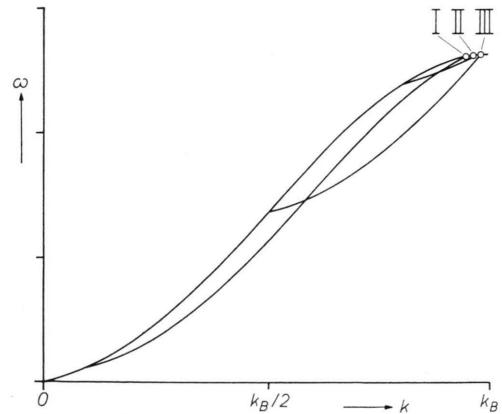


Abb. 3. Dispersionsrelation (10) der Biegeschwingungen, die sich in einem aus linearen Ketten gebildeten tetragonalen Bravais-Gitter in Richtung der Diagonalen  $\{\pi/a; \pi/a; \pi/c\}$  ausbreiten. Da die um bestimmte Beträge vom Ursprung aus verschobenen Kurven die ursprüngliche Kurve innerhalb der ersten Brillouin-Zone  $-k_B < k \leq k_B$  schneiden, sind Normalprozesse der Form (7) möglich, bei denen alle Phononen dem gleichen Zweig zugehören.

In den Ausbreitungsrichtungen außerhalb des Doppelkegels (11) verhalten sich hingegen die b-Phonen normal, so daß hier nur Prozesse nach (5) und (6) möglich sind. Im allgemeinen gilt in diesem Bereich  $\mathbf{l} = \mathbf{b}$  und  $\mathbf{t} = \mathbf{s}$ .  $\mathbf{l} = \mathbf{b}$  und  $\mathbf{t} = \mathbf{b}$  ist möglich, wenn, wie z. B. in der  $x$ - und  $y$ -Richtung, einer der b-Zweige mit dem s-Zweig entartet ist.

Der Wert von  $\vartheta_1$  hängt ebenfalls von den Verhältnissen  $\alpha/\varkappa$  und  $\gamma/\varkappa$  ab. Er ist um so größer, je kleiner  $\alpha/\varkappa$  und  $\gamma/\varkappa$  sind. Darüber hinaus hängt  $\vartheta_1$  genau genommen auch noch schwach von  $\varphi$  ab und bildet im übrigen keine scharf definierte Grenze. Die Verhältnisse in den Raumwinkelelementen um  $\vartheta_1$  herum sind sehr kompliziert, da sich dort die Dispersionsrelationen der s- und b-Phonen überschneiden.

Der dynamische Faktor  $k^2/\omega$  der b-Phonen verschwindet unter dem Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte mit  $k \rightarrow 0$ . Für  $k > 0$  hängt sein Verlauf von der Ausbreitungsrichtung ab. In Kettenrichtung ( $\vartheta = 0, \pi$ ) gleicht er sich mit steigendem  $k$  ziemlich rasch den hohen Werten, die

wir für die isolierte Kette gefunden haben, an. Mit wachsendem  $\vartheta$  (wir betrachten der Einfachheit halber nur das Intervall  $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$ ; im Intervall  $\pi/2 \leq \vartheta \leq \pi$  gilt entsprechendes) geht der dynamische Faktor dagegen mehr und mehr in den Normalfall über (vgl. Abb. 2). Das bedeutet nach (8), daß bei gleichem Faktor  $A$  und gleicher Phononenanzahl mit wachsendem  $\vartheta$  die Wahrscheinlichkeit der 3-Phononen-Prozesse (5) bis (7) abnimmt bzw. die Lebensdauer der b-Phononen zunimmt.

Letzteres gilt allerdings nur bedingt in einem Bereich  $\vartheta < \vartheta_1$ . Zu beachten ist, daß in Abb. 2 der normale Fall (I) und der anormale Fall (t) auf die gleiche Maximalfrequenz  $\omega_{\max}$  bezogen wurden. Tatsächlich wird aber die maximale Frequenz der sich senkrecht zu den Ketten ausbreitenden b-Phononen nur durch die verhältnismäßig kleinen Parameter  $\alpha, \gamma$ , die maximale Frequenz der in Kettenrichtung und in Richtung der Quader-Diagonalen sich ausbreitenden b-Phononen im wesentlichen durch den Parameter  $\alpha \gg \alpha, \gamma$  bestimmt. Das wirkt sich dahingehend aus, daß der dynamische Faktor der senkrecht zu den Ketten sich ausbreitenden normalen b-Phononen im Bereich kleinerer Impulse etwa die gleiche Größenordnung erreicht wie der dynamische Faktor der in Kettenrichtung sich ausbreitenden anormalen b-Phononen, und bei größeren Impulsen diesen sogar erheblich übersteigt.

Wir kommen somit zu dem Schluß, daß die anormale Dispersion eines Teiles der b-Phononen zwei Auswirkungen auf das dynamische Verhalten des Phononen-Gases hat:

1. In den Ausbreitungsrichtungen innerhalb des Doppelkegels (11) bewirkt sie in bezug auf die Phonon-Phonon-Wechselwirkung eine starke Bevorzugung der b-Phononen gegenüber den s-Phononen (während im Normalfall nur eine schwache Bevorzugung der b-Phononen zu finden wäre, solange  $\beta > 4\alpha$  zur Geltung kommt). Die Bevorzugung ist um so stärker, je kleiner der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung und der Kettenrichtung ist.

2. Innerhalb der b-Phononen bewirkt sie in gewisser Weise einen Ausgleich der Anisotropie derart, daß zumindest bei kleineren Impulsen der dynamische Faktor  $k^2/\omega$  der b-Phononen für alle Ausbreitungsrichtungen in die gleiche Größenordnung kommt (während im Normalfall der dynamische

Faktor der sich senkrecht zu den Ketten ausbreitenden b-Phononen weit größer wäre als der dynamische Faktor der sich in Kettenrichtung ausbreitenden b-Phononen).

Die zweite Feststellung, zusammen mit der Feststellung, daß der Grenzwert der Gruppen- und Phasengeschwindigkeit der b-Phononen unabhängig von der Ausbreitungsrichtung nur durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungsparameter  $\alpha, \gamma$  gegeben ist, läßt Zweifel an verschiedenen quasi-harmonischen Abschätzungen (unter Voraussetzung normaler Dispersion für alle Phononen) entstehen, nach denen der Anteil der Phonon-Phonon-Wechselwirkung am Wärmewiderstand in Kettenrichtung weit kleiner sein sollte als in Richtung senkrecht zu den Ketten<sup>15</sup>. Eine Entscheidung in dieser Frage kann allerdings nur gegeben werden, wenn auch der kinematische Faktor  $A$  berücksichtigt wird, der nochmals die starke elastische Anisotropie mit ins Spiel bringt und damit möglicherweise den aufgezeigten dynamischen Effekten entgegenwirkt.

Im Falle polymerer Halbleiter, an deren elektrischer Leitfähigkeit auch freie bzw. quasi-freie Elektronen beteiligt sein können<sup>16</sup>, tritt ferner die Frage auf, inwieweit die „Trägheit“ der b-Phononen auf den elektrischen Widerstand einwirkt.

Läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit für die Streuung  $q \rightarrow q'$  einer ebenen Elektronenwelle infolge der Emission oder Absorption eines Phonons ( $\omega; \mathbf{k}$ ) durch die Proportionalität

$$|\langle q | V | q' \rangle|^2 \sim \frac{k^2}{\omega(\mathbf{k}; \mathbf{j})} N(\mathbf{k}; \mathbf{j}) \cos^2 \chi \quad (12)$$

beschreiben [ $N(\mathbf{k}; \mathbf{j})$ : Anzahl der Phononen ( $\omega; \mathbf{k}$ ) mit der Polarisierung  $\mathbf{j}$ ;  $\chi$ : Winkel zwischen  $\mathbf{k}$  und dem Polarisationsvektor  $\mathbf{j}$ ]. Umklapp-Prozesse lassen wir außer acht]<sup>17</sup>, so sind wiederum die in Abb. 2 dargestellten Unterschiede zwischen den dynamischen Faktoren  $k^2/\omega$  von Bedeutung. Die „Trägheit“ der b-Phononen kommt jedoch nur zum Zuge, wenn bei der Streuung Phononen emittiert oder absorbiert werden, deren Ausbreitung nicht in Kettenrichtung oder senkrecht dazu erfolgt. Das liegt daran, daß auf Grund des Faktors  $\cos^2 \chi$  in Kettenrichtung bevorzugt nur s-Phononen und in Richtung senkrecht zu den Ketten bevorzugt nur b-Phononen emittiert oder absorbiert werden, beide aber einer normalen Dispersion unterliegen.

<sup>16</sup> Vgl. z. B. H. A. POHL, J. Polymer Sci. C 17, 13 [1967].

<sup>17</sup> Vgl. z. B. L. J. SHAM u. J. M. ZIMAN, Solid State Physics (ed. F. SEITZ u. D. TURNBULL) 15, 221 [1963].

<sup>15</sup> Vgl. W. KNAPPE, Adv. Polymer Sci. 7, 477 [1971]; Y. WADA, A. ITANI u. T. NISHI, J. Polymer Sci. A 2, 7, 201 [1969].

In Richtung der Diagonalen des Quaders ist daher z. B. die Gitter-Dilatation in gleicher Weise sowohl mit den s-Phononen als auch mit den b-Phononen verknüpft. Der größere dynamische Faktor  $k^2/\omega$  der b-Phononen (Abb. 2) führt dann nach (12) dazu, daß in diesen Richtungen in erster Linie anormale b-Phononen emittiert oder absorbiert werden.

Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man speziell die Wechselwirkung mit niederfrequenten Phononen  $\hbar\omega \ll kT$  betrachtet, die ihre Gleichgewichtsverteilung

$$N(\mathbf{k}; \mathbf{j}) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega(\mathbf{k}; \mathbf{j})/kT] - 1} \approx \frac{kT}{\hbar\omega}$$

( $k$ : Boltzmann-Konstante) einnehmen. Aus (12) folgt dann

$$|\langle q | V | q' \rangle|^2 \sim \cos^2 \chi / c_{ij}^2,$$

wobei die Phasengeschwindigkeit  $c_{ij}$  der b-Phononen im Bereich kleinerer Frequenzen weit kleiner ist als die Phasengeschwindigkeit der s-Phononen.

### 3. Die Dispersion der Phononen in der ebenen Zickzack-Kette

Reale Polymer-Moleküle treten kaum in Form von linearen Ketten auf. Sie nehmen vielmehr im Ideal-Zustand z. B. die Konformation einer ebenen Zickzack-Kette (wie in Polyäthylen) oder einer Helix (wie in Selen) ein. Es bleibt daher auch noch zu untersuchen, inwieweit die „Trägheit“ der b-Phononen durch die Nicht-Linearität der Konformation beeinflußt wird. Im folgenden sei die lineare Kette mit der ebenen Zickzack-Kette verglichen.

In der Elementarzelle der linearen Kette aus gleichen Massenpunkten liegt nur ein Gitterbaustein, in der Elementarzelle der ebenen Zickzack-Kette aus gleichen Massenpunkten liegen dagegen zwei Gitterbausteine. Um die Dispersionsrelationen beider Ketten vergleichen zu können, müssen wir daher, wenn wir mit  $d$  die Länge der Elementarzelle der Zickzack-Kette bezeichnen,  $2c=d$  setzen und die Dispersionsrelationen der linearen Kette auf den Bereich  $0 \leq k \leq \pi/d$  reduzieren.

In Abb. 4 sind die reduzierten Dispersionsrelationen (3 a) und (4 a) der isolierten linearen Kette durch die ausgezogenen Kurven dargestellt. Die gestrichelten Kurven in Abb. 4 beziehen sich auf die Dispersion der *in-plane modes* der isolierten ebenen

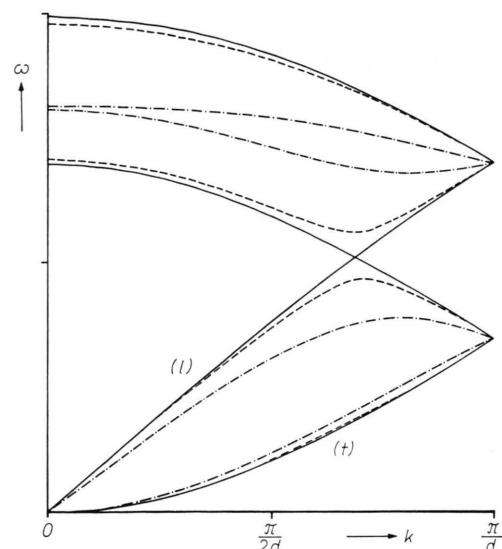


Abb. 4. *Ausgezogene Kurven:* Dispersionsrelationen in der linearen Kette, (l) nach (3) und (t) nach (4). Beide Kurven wurden mit  $c \rightarrow d/2$  auf die erste Brillouin-Zone der ebenen Zickzack-Kette reduziert ( $c$ : Länge der Elementar-Zelle der linearen Kette,  $d$ : Länge der Elementar-Zelle der ebenen Zickzack-Kette). *Gestrichelte Kurven:* Dispersionsrelationen der *in-plane modes* der ebenen Zickzack-Kette mit Valenzwinkeln von  $160^\circ$  (einfach gestrichelte Kurven) und  $110^\circ$  (strich-punktierte Kurven), nach KIRKWOOD<sup>18</sup>.

Zickzack-Kette nach KIRKWOOD<sup>18</sup>. Die einfach ge-strichelten Kurven entsprechen einem Valenzwinkel von  $160^\circ$ , die strich-punktierten Kurven einem Valenzwinkel von  $110^\circ$ . Man sieht, daß sich beim Übergang von der linearen Kette zur Zickzack-Kette zwar der hochfrequente Teil der Dispersionsrelationen durch die Ablösung optischer Zweige stark verändert. Im Bereich tieferer Frequenzen bleiben die Verhältnisse jedoch ähnlich. Insbesondere bleibt die konvexe Krümmung der Dispersionsrelation der t-Phononen erhalten.

In der Zickzack-Kette gilt aber nicht mehr, wie in der linearen Kette,  $s=1$  und  $b=t$ . Vielmehr enthalten die akustischen Zweige der *in-plane modes* beide ein Gemisch von s- und b-Phononen. Im Unterschied zur isolierten linearen Kette können daher in der isolierten ebenen Zickzack-Kette auch die t-Phononen mit etwa vorhandenen, sich in Kettenrichtung ausbreitenden Leitungs-Elektronen in Wechselwirkung treten. Da die t-Phononen auf Grund ihrer „Trägheit“ den größeren dynamischen Faktor  $k^2/\omega$  bzw. die weit kleinere Phasengeschwindigkeit  $\omega/k$  besitzen, folgt, daß in der Zickzack-Kette bei der

<sup>18</sup> J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 7, 506 [1939].

Elektron-Phonon-Wechselwirkung von der dynamischen Seite her die t-Phonen bevorzugt sind.

Eine gewisse Änderung gegenüber der linearen Kette ergibt sich auch in bezug auf die Prozesse (7). In der isolierten linearen Kette sind solche Prozesse, wie gesagt, nur möglich, wenn  $k_1$  auf dem Rande der ersten Brillouin-Zone liegt. In dem aus linearen Ketten aufgebauten dreidimensionalen Gitter konnten solche Prozesse auch Normalprozesse mit  $k$ -Werten innerhalb der ersten Brillouin-Zone sein (vgl. Abb. 3; ähnliche Verhältnisse liegen in Kettenrichtung vor). In der ebenen Zickzack-Kette reicht dagegen bei Prozessen der Form (7) notwendig einer der  $k$ -Werte über die erste Brillouin-Zone hinaus (Abb. 5). Es handelt sich dabei also stets um Umklapp-Prozesse.

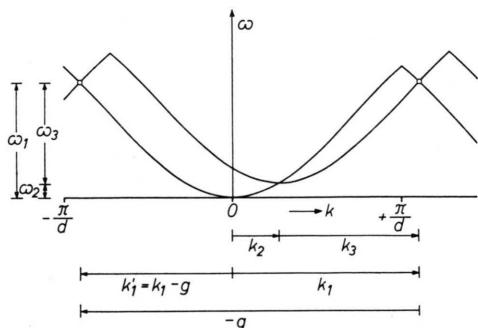


Abb. 5. Dispersionsrelation des akustischen t-Zweiges der in-plane modes einer ebenen Zickzack-Kette mit Valenzwinkeln von  $110^\circ$ , nach KIRKWOOD<sup>18</sup>. Da die um bestimme Beträge vom Ursprung aus verschobenen Kurven die ursprüngliche Kurve stets außerhalb der ersten Brillouin-Zone schneiden, sind Prozesse der Form (7) nur als Umklapp-Prozesse möglich, bei denen der Impulserhaltungssatz die Form  $k_2 + k_3 = k_1 + g$  ( $g$ : Vektor aus dem reziproken Gitter) annimmt.

Schließlich wird in der Zickzack-Kette, wegen der geänderten Symmetrieverhältnisse um die Kettenachse, die Entartung der t-Zweige aufgehoben. Die in Abb. 4 dargestellten Änderungen beziehen sich nur auf einen der t-Zweige der linearen Kette. An Stelle des anderen t-Zweiges treten in der ebenen Zickzack-Kette die *out-of-plane modes*. Sie zerfallen nach PITZER<sup>19</sup> in zwei Zweige (l) und (t), von denen der t-Zweig wiederum im unteren Teil konkav gegen die  $k$ -Achse gekrümmmt ist (Abb. 6).

Die akustischen Gitterschwingungen der ebenen Zickzack-Kette teilen sich also auf insgesamt vier

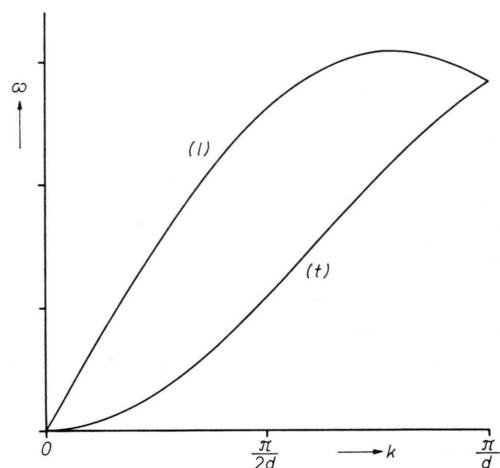


Abb. 6. Dispersionsrelation der out-of-plane modes einer ebenen Zickzack-Kette mit Valenzwinkeln von  $110^\circ$ , nach PITZER<sup>19</sup>.

Zweige auf, von denen zwei zu einer normalen Dispersion und zwei zu einer gewissen „Trägheit“ der Phononen führen. Die Ursache für die Vermehrung der Zahl der Schwingungs-Zweige ist darin zu sehen, daß die ebene Zickzack-Kette ein Trägheitsmoment um ihre Achse besitzt und somit auch noch zu Torsionsschwingungen fähig ist. Im l-Zweig der *out-of-plane modes* schwingen benachbarte Kettenglieder mit entgegengesetzter Amplitude (Torsionsschwingungen;  $k=0$ : Rotation der Kette um ihre Achse), im t-Zweig mit gleichgerichteter Amplitude (Biegeschwingungen;  $k=0$ : Translation in der zur Kettenebene senkrechten Richtung).

Im dreidimensionalen Festkörper geht der l-Zweig der *out-of-plane modes* auf Grund der zwischenmolekularen Wechselwirkung in einen niederfrequenten optischen Zweig über. Es verbleiben dann wiederum nur ein akustischer Zweig mit normaler Dispersion ( $k=0$ : Translation entlang der c-Achse) und zwei akustische Zweige mit anormaler Dispersion ( $k=0$ : Translation entlang der a- und b-Achse), wobei die *in-plane* und *out-of-plane modes* mehr oder minder untereinander gekoppelt sind<sup>20</sup>. Das Auftreten eines niederfrequenten optischen Zweiges hat natürlich ebenfalls eine besondere Auswirkung auf die Phonon-Phonon- und Phonon-Elektron-Wechselwirkung.

Die in den Abschn. 1 und 2 dargelegten Effekte lassen ganz allgemein vermuten, daß sich die durch

<sup>18</sup> K. S. PITZER, J. Chem. Phys. **8**, 711 [1940].

<sup>20</sup> Vgl. M. TASUMI u. T. SHIMANOUCHI, J. Chem. Phys. **43**, 1245 [1965]; M. TASUMI u. S. KRIMM, J. Chem. Phys. **46**, 755 [1967].

die Biegesteifigkeit der Polymer-Ketten verursachte „Trägheit“ eines Teiles der akustischen Phononen nicht nur auf die Wärmekapazität, sondern auch auf den Mechanismus des Energietransportes (z. B. auf die Wärmeleitung) und des Impulstransportes (z. B. auf die Zähigkeit bzw. die mechanische Energie-dissipation) auswirkt. Sofern nur die Biegesteifigkeit der Ketten die Stärke der zwischenmolekularen Bindungen übertrifft, sollte das sowohl für organische Polymere (wie z. B. Polyäthylen oder auch bio-physikalische Systeme, wie die Fermentproteine) als auch für anorganische Polymere (wie Selen, Tellur oder roter Phosphor) gelten.

Ähnliche Effekte kann man in Kristallen mit Schicht-Gittern (z. B. in Graphit, Gallium oder schwarzem Phosphor) erwarten, wenn die Biegesteifigkeit der Schichten wesentlich größer ist als die Wechselwirkungs Kräfte zwischen den Schichten. In „dreidimensionalen Polymeren“ (wie Diamant und Quarz) sollten dagegen keine „trägen“ Phononen existent sein, da hier der Steifigkeit der Valenzwinkel in allen drei Raumrichtungen starke hauptvalente Bindungen gegenüberstehen. Dem entspricht, daß z. B. nach Messungen von GIORDMAINE<sup>21</sup> in Diamant die hochfrequenten t-Phononen eine extrem hohe Lebensdauer besitzen.

<sup>21</sup> Unveröffentlicht; zitiert nach einer Mitteilung von K. DRANSFELD.

## Fluoreszenzuntersuchungen an anthracendotierten Einkristallen von Phenanthren, Fluoren, 2,3-Dimethylnaphthalin und p-Terphenyl

R. LEGLER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

*The fluorescense of single crystals of phenanthrene, fluorene, 2,3 dimethylnaphthalene and p-terphenyl, doped with anthracene*

(Z. Naturforsch. 26 a, 988—997 [1971]; eingegangen am 12. März 1971)

Some results of comparable spectroscopic and decay time measurements on the above mentioned crystals are given. At 35 °K the spectra show a very sharp structure in the anthracene fluorescence with the exception of 2,3 dimethylnaphthalene which has broad anthracene bands. Especially interesting is the spectrum of anthracene in p-terphenyl. On the one hand, it is similar to the other sharp anthracene spectra with a 0-0 transition at 25877 and 25934 cm<sup>-1</sup>, both super imposed with the most important molecular vibrations at 390, 624, 1163, 1258 and 14000 cm<sup>-1</sup>. On the other hand, it has an additional 0-0 transition at 25714 cm<sup>-1</sup> with a different character. The decay time measurement gives some information about the thermal quenching of the anthracene fluorescence. We find activation energies for quenching  $E=0,097$  and 0,06 eV and frequency factors  $s=(3,6 \pm 1,2) \cdot 10^9$  and  $(7,4 \pm 1) \cdot 10^8$  sec<sup>-1</sup> for anthracene in 2,3 dimethylnaphthalene and p-terphenyl, respectively.

Die Fluoreszenz von Anthracen in den Wirtgittern Phenanthren, Fluoren, 2,3-Dimethylnaphthalin und p-Terphenyl weist im Gebiet tieferer Temperaturen charakteristische spektroskopische Unterschiede auf. Im folgenden sind einige Resultate von spektroskopischen Untersuchungen und Abklingzeitmessungen im Temperaturbereich  $35 < T < 300$  °K zusammengestellt. Bemerkenswert ist dabei vor allem das Auftreten einer besonderen Anthracenemission im p-Terphenyl mit einem relativ stark nach längeren Wellen verschobenen 0—0-Übergang bei 25 714 cm<sup>-1</sup>. Die Emission der hierfür verantwortlichen

Zentren ist, zum Unterschied von der Emission anderer Zentren im p-Terphenyl oder der Anthracenzentren in den übrigen Wirtgittern, gekennzeichnet durch die Überlagerung einer relativ niedrigen (Gitterschwingungs- oder Rotations-) Frequenz von 17 cm<sup>-1</sup> und deren Vielfachen.

Die Abklingzeitmessungen liefern Aussagen über die thermische Lösung der Anthracenfluoreszenz in 2,3-Dimethylnaphthalin und p-Terphenyl.

### 1. Hinweis zur experimentellen Methodik

Die untersuchten Einkristalle wurden im eigenen Laboratorium aus der Schmelze gezüchtet. In Scheiben mit der Dicke von etwa 0,2 mm (mit Begren-

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. LEGLER, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leih-gesterner Weg 108.