



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Institut für Festkörperforschung

**Bestimmung der elastischen Konstanten  
von Polyäthylen**

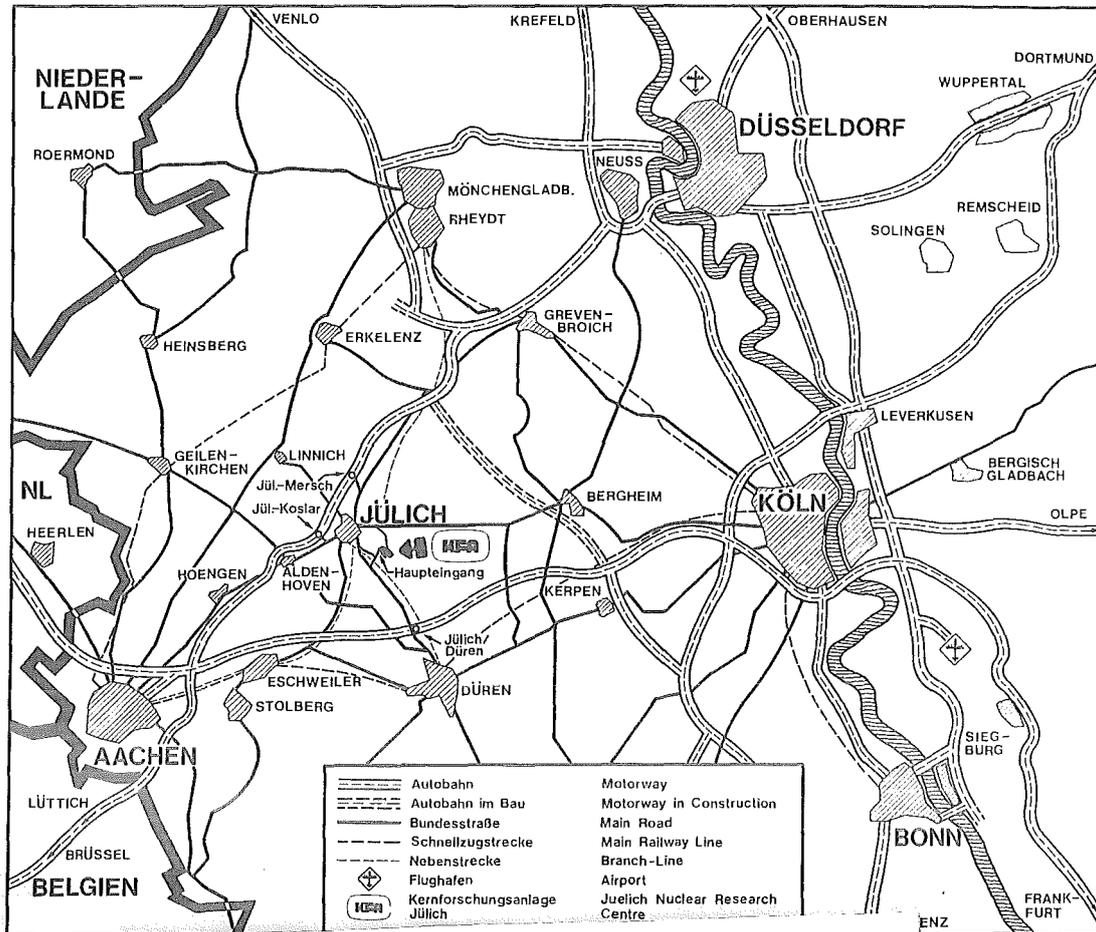
von

D. Heyer

**JüI - 1723**

**Juli 1981**

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

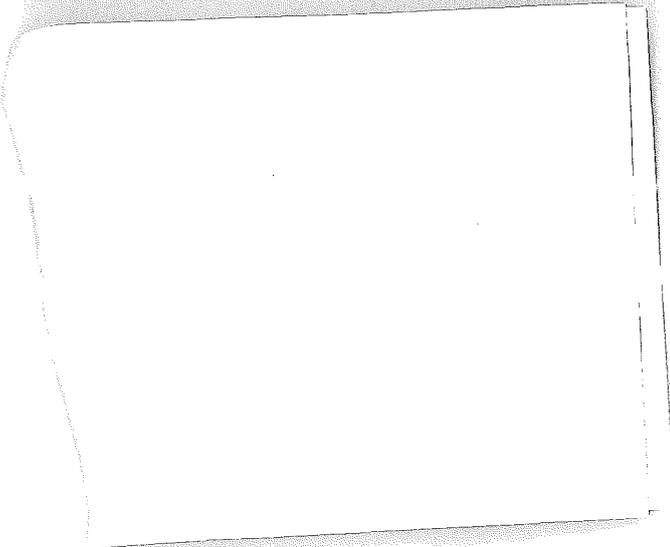
**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1723**

Institut für Festkörperforschung Jül - 1723

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: (02461) 61-0 · Telex: 833556 kfa d



# Bestimmung der elastischen Konstanten von Polyäthylen

von

D. Heyer

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Reiz  
Diss.

—

## Determination of the Elastic Constants of Polyethylene

This work reports the first direct determination of the microscopic elastic shear constants  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$  and  $C' = \frac{1}{4}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})$  of crystalline polyethylene at room temperature. Fully deuterated and uniaxially oriented polycrystalline samples were used. The constants were obtained from a comparison of inelastic neutron scattering intensity profiles at low energy transfer near Bragg reflections with calculations in the long wavelength limit. The results are  $C_{44} = 2.1 \pm 0.3$  GPa,  $C_{55} = 2.2 \pm 0.3$  GPa,  $C_{66} = 1.46 \pm 0.25$  GPa and  $C' = 0.87 \pm 0.25$  GPa. Earlier macroscopic data can be derived satisfactorily from the measured constants assuming homogeneous stress in the sample.

1

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

The following table shows the names and addresses of the individuals listed in the document. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column. The names are: [Name 1], [Name 2], [Name 3], [Name 4], [Name 5], [Name 6], [Name 7], [Name 8], [Name 9], [Name 10]. The addresses are: [Address 1], [Address 2], [Address 3], [Address 4], [Address 5], [Address 6], [Address 7], [Address 8], [Address 9], [Address 10].

# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

---

	Seite	
1.	Einleitung	1
2.	Mathematische und physikalische Grundlagen	2
2.1	Gitterdynamik und Streufunktionen für Gitter mit Basis	
2.1.1	Gitterdynamik in harmonischer Näherung	2
2.1.2	Wirkungsquerschnitt für ein Gitter mit Basis	5
2.1.3	Streuung im langwelligen Limes	8
2.1.4	Neutronenstreuung an Polykristallen mit Textur	12
2.2	Struktur und Gitterdynamik von Polyäthylen	
2.2.1	Struktur von PED	14
2.2.2	Gitterdynamik von Polyäthylen	17
2.2.2.1	Dynamik des PED-Moleküles	17
2.2.2.2	Dynamik des PED-Kristalles	20
2.2.2.3	Der langwellige Limes	24
2.2.2.4	Dispersionskorrekturen	27
2.2.2.4.1	Die $q_z^4$ -Korrektur	27
2.2.2.4.2	Sinus-Korrektur	29
3.	Experimentelles	
3.1	Probenpräparation und Charakterisierung	30
3.2	Apparatives	36
4.	Messungen und Ergebnisse	
4.1	Übersicht	38
4.2	Bestimmung des elastischen und inelastischen Untergrundes	40
4.3	Bestimmung des Auflösungsellipsoides	48
4.4	Anpassung elastischer Konstanten an inelastische Scans	54
4.4.1	Reduktion der Parameter	54

4.4.2	Berechnung der Zählraten aus der Streufunktion	57
4.4.3	Anpassung der inelastischen Scans	58
5.	Diskussion	62
5.1	Vergleich mit elastischen Messungen	62
5.2	Vergleich mit theoretischen Rechnungen	65
6.	Zusammenfassung	67
	Literaturverzeichnis	69

## 1. Einleitung

Polyäthylen (PE) ist eine der bestuntersuchten makromolekularen Substanzen. Dennoch ist über die elastischen Konstanten der kristallinen Bereiche, welche in der Regel gegenüber den amorphen Bereichen den größeren Volumenanteil haben, nur wenig bekannt. Es gibt einige Neutronenstreuungsmessungen / Feldkamp 1968, Twisleton 1972, White 1977, Pepy 1978 /, welche aber nur die mit longitudinalen Gitterschwingungen verknüpften elastischen Konstanten bestimmt haben. Aus den makroskopischen Messungen der Elastizitätsmodule können nur pauschale Aussagen über die mikroskopischen elastischen Konstanten gemacht werden. Außerdem ist an dem elastisch inhomogenen Gemisch aus kristallinen und amorphen Bereichen nur bei Kenntnis der Spannungs- bzw. Dehnungsverteilung eine Aussage möglich.

In dieser Arbeit soll über die Bestimmung von elastischen Konstanten mit Hilfe kohärenter, inelastischer Neutronenstreuung an deuteriertem, uniaxial-orientiertem Polyäthylen (PED) berichtet werden. Dabei wurde eine an polykristallinen kubischen Metallen erprobte Methode / Buchenau 1979 / verwendet.

## 2. Mathematische und physikalische Grundlagen

Im folgenden sollen zunächst die benötigten Beziehungen zur Dynamik und zur Neutronenstreuung an Gittern mit mehreren Atomen in der Elementarzelle aus der Literatur / z.B. Ludwig 1970, Marshall 1971 / zusammengestellt werden. Aus diesen Formeln werden Ausdrücke für die kohärente 1-Phononstreuung im langwelligen Limes an Polykristallen mit Textur abgeleitet. In einem zweiten Punkt wird die Struktur und Gitterdynamik von PED behandelt und die Besonderheit des Grenzfalls langer Wellen für dieses Material diskutiert.

### 2.1 Gitterdynamik und Streufunktionen für Gitter mit Basis

#### 2.1.1 Gitterdynamik in harmonischer Näherung

Die Bewegung eines Atomes um seine Gleichgewichtslage im Festkörper wird durch einen zeitabhängigen Ortsvektor  $\underline{R}_{\underline{l},d}(t)$  beschrieben. Dieser Vektor kann als Summe eines konstanten Vektors und eines zeitabhängigen Verschiebungsvektors  $\underline{u}_{\underline{l},d}(t)$  dargestellt werden. Man erhält folgende Beziehung:

$$(2.1) \quad \underline{R}_{\underline{l},d} = \underline{l} + \underline{d} + \underline{u}_{\underline{l},d}(t)$$

$\underline{l}$  = Ortsvektor der  $\underline{l}$ -ten Einheitszelle

$\underline{d}$  = Ortsvektor des  $d$ -ten Atomes in einer Einheitszelle ( $d = 1, s$ )

$\underline{u}_{\underline{l},d}(t)$  = Verschiebungsvektor des  $d$ -ten Atomes in der  $\underline{l}$ -ten Einheitszelle zum Zeitpunkt  $t$ , relativ zur Ruhelage

Wenn man die potentielle Energie  $U(\dots, \underline{R}_{\underline{l},d}(t), \dots)$  eines Kristalles im Gleichgewicht nach den Verschiebungen  $\underline{u}_{\underline{l},d}(t)$  entwickelt, erhält man als niedrigsten, nichtverschwindenden Term den quadratischen Entwicklungsterm. Hiermit ergibt sich die Bewegungsgleichung (2.2) für das  $d$ -te Atom in der  $\underline{l}$ -ten Einheitszelle.

$$(2.2) \quad M_d \ddot{u}_{\underline{1},d}^\alpha(t) = - \sum_{\underline{1}'}^N \sum_{d'}^s \sum_{\beta=1}^3 \phi_{\alpha\beta}(\underline{1}, \underline{1}'/dd') u_{\underline{1},d}^\beta(t)$$

$u_{\underline{1},d}^\alpha(t)$  =  $\alpha$ -Komponente des Verschiebungsvektors

$N$  = Anzahl der Einheitszellen

$M_d$  = Masse des  $d$ -ten Atomes

$$\phi_{\alpha\beta}(\underline{1}, \underline{1}'/dd') = \frac{\partial^2 U(\dots, R_{\underline{1},d}(t), \dots)}{\partial u_{\underline{1},d}^\alpha \partial u_{\underline{1}',d'}^\beta}$$

Wie man sieht, stellt die Bewegungsgleichung des Kristalles ein System von  $3sN$  gekoppelten Differentialgleichungen dar.

$\phi_{\alpha\beta}$  bezeichnet man als Kopplungsparameter. Zur Lösung des Gleichungssystemes sucht man Lösungen folgender Art:

$$(2.3) \quad \underline{u}_{\underline{1},d}(t) \sim \frac{1}{\sqrt{M_d}} e_d(\underline{q}) \exp(i(\underline{q} \cdot \underline{1} - 2\pi\nu t))$$

Mit diesem Ansatz für ein spezielles  $\underline{q}$  transformiert sich das  $3sN$ -dimensionale System in ein System von  $3s$  gekoppelten linearen Gleichungen:

$$(2.4) \quad (2\pi\nu)^2 e_d^\alpha(\underline{q}) = \sum_{d'\beta} D_{\alpha\beta}(\underline{q}/dd') e_{d'}^\beta(\underline{q})$$

mit

$$(2.5) \quad D_{\alpha\beta}(\underline{q}/dd') = \sum_{\underline{h}} \frac{\phi_{\alpha\beta}(\underline{h}/dd') \exp(i\underline{q} \cdot \underline{h})}{\sqrt{M_d M_{d'}}}$$

mit

$$(2.6) \quad \underline{h} = \underline{1}' - \underline{1}$$

$D_{\alpha\beta}(\underline{q}, dd')$  ist ein Element der  $3s \times 3s$  dimensionalen dynamischen Matrix. Die Lösung des Gleichungssystemes (2.2) ist also äquivalent der Suche nach den Eigenwerten  $\nu_{\underline{q},j}$  ( $j = 1, 3s$ ) mit den orthonormierten Eigenvektoren  $\underline{e}(\underline{q}, j)$  ( $3s$ -dimensional,  $3s$  Stück) zu jedem möglichen Wellenvektor  $\underline{q}$ . Da es insgesamt  $N$  mögliche  $\underline{q}$ -Vektoren gibt, erhält man also  $3sN$  Eigenwerte und

Eigenvektoren.

Die allgemeine Lösung für  $\underline{u}_{1,d}(t)$  erhält man dann als Überlagerung aller möglichen Lösungen, die ein System von  $3sN$  entkoppelten harmonischen Oszillatoren (Phononen) darstellen, mit noch zu bestimmenden Amplitudenfaktoren, welche man aus der quantenmechanischen Rechnung erhält.

### 2.1.2 Wirkungsquerschnitt für ein Gitter mit Basis

Wenn man eine ebene Neutronenwelle mit dem Wellenvektor  $\underline{k}_i$  auf einen Streukörper einfallen läßt, dessen Atome zeitabhängige Bewegungen um ihre Ruhelagen ausführen, erhält man eine für den Streuer charakteristische Verteilung der Streuintensität, abhängig vom Wellenvektor der gestreuten Welle  $\underline{k}_f$ .

Als Streuvektor definiert man den Vektor  $\underline{Q}$  über folgende Beziehung:

$$(2.7) \quad \underline{Q} = \underline{k}_i - \underline{k}_f$$

Der Energieaustausch der Neutronenwelle mit dem Streukörper beträgt:

$$(2.8) \quad \Delta E = h \nu = \frac{h^2}{(2\bar{l})^2 2m_n} (k_i^2 - k_f^2)$$

$h$  = Plank'sches Wirkungsquantum

$m_n$  = Neutronenmasse

Für den doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt (WQ) ergibt sich der in (2.9) dargestellte Zusammenhang mit den zeitabhängigen Lagen  $\underline{R}_{\underline{l},d}(t)$  der Streuatome im Streukörper.

$$(2.9) \quad \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\nu} = \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i2\bar{l}\nu t) \times \left\langle \sum_{\underline{l}\underline{l}'} \sum_{dd'} a_d^* \exp(-i\underline{Q} \cdot \underline{R}_{\underline{l},d}(0)) a_{d'} \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{R}_{\underline{l}',d'}(t)) \right\rangle$$

$a_d$  = Streulänge des d-ten Atomes

$\langle \dots \rangle$  = thermische Mittelung

$d\Omega$  = Raumwinkelelement

Der WQ aus Gleichung (2.9) kann in einen kohärenten und in einen

inkohärenten Anteil zerlegt werden. Der kohärente WQ hängt von den Lagen eines Atomes zu verschiedenen Zeiten und von der Korrelation der Lagen verschiedener Atome zu verschiedenen Zeiten ab. Der inkohärente WQ hängt nur von der Selbstkorrelation, d.h. von der Lage eines Atomes zu verschiedenen Zeiten ab. Es treten daher auch keine Interferenzeffekte wie bei der kohärenten Streuung auf.

Im Falle der Neutronenstreuung an Phononen, für die wir uns ausschließlich interessieren, variiert die inkohärente Streuung nur langsam mit  $\underline{Q}$ . Da sie im Vergleich zur in  $\underline{Q}$  stark strukturierten kohärenten Streuung nur wenig Information über die Dynamik eines Streukörpers liefert, befassen wir uns im folgenden nur noch mit dem kohärenten WQ.

Den kohärenten WQ kann man in einen Anteil der elastischen Streuung und in einen Anteil der inelastischen Streuung zerlegen. Berechnet man  $\underline{u}_{1,d}(t)$  in harmonischer Näherung (Kapitel 2.1.1), entwickelt den inelastischen Streuanteil nach Potenzen von  $\underline{Q} \cdot \underline{u}_{1,d}$  und führt die thermische Mittelung in Gleichung (2.9) aus, so erhält man zwei Funktionen, die anschliessend diskutiert werden sollen.

$$(2.10.a) \quad \left. \frac{d^2 \mathcal{S}}{d\mathcal{L} d\nu} \right|_{el} = \frac{k_f}{k_i} N \frac{(2\bar{h})^3}{V_0} \delta(\nu) \sum_{\underline{G}} F(\underline{G})^2 \delta(\underline{Q} - \underline{G})$$

$$(2.10.b) \quad \left. \frac{d^2 \mathcal{S}}{d\mathcal{L} d\nu} \right|_{1-Ph} = \frac{k_f}{k_i} \frac{2\bar{h}}{V_0} \sum_{\underline{G}} \sum_{\underline{q},j} \frac{h}{2\nu_{\underline{q},j}}$$

$$\times \left| \sum_d \bar{a}_d \exp(-W_d(\underline{Q})) \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{d}) \frac{\underline{Q} \cdot \underline{e}_d(\underline{q},j)}{\sqrt{M_d}} \right|^2$$

$$\times (n(\underline{q},j) + .5 \pm .5) \delta(\nu \mp \nu_{\underline{q},j}) \delta(\underline{Q} - (\underline{G} \pm \underline{q}))$$

(Formel 4.88 aus Marshall und Lovesey "Theory of Thermal Neutron Scattering")

$V_0$  = Volumen der Elementarzelle

$\underline{G}$  = reziproker Gittervektor

$\bar{a}_d$  = kohärente Streulänge des d-ten Atomes

$F(\underline{Q})$ , der sogenannte Strukturfaktor, ist in Gleichung (2.10.c) definiert.

$$(2.10.c) \quad F(\underline{Q}) = \sum_d \bar{a}_d \exp(-W_d(\underline{Q})) \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{d})$$

Formel (2.10.a) entspricht der Streuung an einem starren Gitter. Nur für  $\underline{Q} = \underline{G}$  ist die Streuintensität ungleich Null (Bragg-Reflektion). Die Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage reduzieren die Intensität um einen von dem Debye-Waller Faktor abhängigen Betrag. Den Exponenten des Debye-Waller Faktors kann man schreiben als:

$$(2.11) \quad W_d(\underline{Q}) = .5 \left\langle (\underline{Q} \cdot \underline{u}_{1,d})^2 \right\rangle$$

Dies heißt, je stärker ein Atom sich in Richtung des Streuvektors bewegt, um so größer ist die Reduktion der Intensität. Die elastische Streuung ist also durch die thermische Verschmierung der Atome herabgesetzt.

Formel (2.10.b) bezeichnet die inelastische 1-Phononstreuung. Bei einem solchen Streuprozess wird das Neutron unter gleichzeitiger Abgabe (oberes Vorzeichen) oder Aufnahme (unteres Vorzeichen) der Energie eines Gitterschwingungsquantens, eines Phonons, gestreut. Dabei drücken die Delta-Funktionen die Energie- und Impulserhaltung bei inelastischen Prozessen aus. Die Stärke der 1-Phononstreuung hängt von der Komponente des Polarisationsvektors in Richtung von  $\underline{Q}$  ab. Weiterhin ist sie umgekehrt proportional der Frequenz  $\nu_{\underline{q},j}$  des erzeugten oder vernichteten Phonons. Schließlich besteht noch eine Abhängigkeit von der thermischen Besetzung einer Mode, gegeben durch  $n(\underline{q},j)$  (Bose-Besetzungsfaktor).

### 2.1.3 Streuung im langwelligen Limes

Im langwelligen Limes sind die durch akustische Phononen erzeugten Verschiebungen benachbarter Atome bis auf den Phasenfaktor der Welle gleich. Weiterhin ist  $v_{\underline{q},j}$  direkt proportional zum Betrag von  $\underline{q}$ , was bedeutet, daß Gruppen- und Phasengeschwindigkeit gleich sind. Im Hinblick auf spätere Anwendungen ist es aber nützlich, diesen Unterschied beizubehalten.

Nehmen wir an, daß wir uns im Hochtemperaturbereich befinden, so gilt:

$$(2.12) \quad h v_{\underline{q},j} \ll kT \implies n(\underline{q},j) + .5 \pm .5 \approx \frac{kT}{h v_{\underline{q},j}}$$

T = Temperatur

k = Boltzmann'sche Konstante

Benutzen wir die Gleichheit der Verschiebungen benachbarter Atome, ergibt sich für die drei akustischen Zweige folgender Zusammenhang zwischen Verschiebungen und Polarisationsvektoren:

$$(2.13) \quad \underline{u}_{\underline{1},d} = \frac{C}{\sqrt{M_d}} \underline{e}_d(\underline{q},j) = \frac{C}{\sqrt{M_{d'}}} \underline{e}_{d'}(\underline{q},j) \exp(i\underline{q} \cdot (\underline{d} - \underline{d}')) = \underline{u}_{\underline{1},d'}$$

(für d und d' aus einer Einheitszelle)

C = Proportionalitätskonstante

Setzt man (2.13) in die Normierungsbedingung (2.14) der Polarisationsvektoren ein, so erhält man für die Verschiebungsvektoren die Beziehung (2.15).

$$(2.14) \quad \sum_d \underline{e}_d(\underline{q},j) \cdot \underline{e}_d^*(\underline{q},j) = 1$$

$$(2.15) \quad \frac{1}{C^2} \sum_{d'} (\sqrt{M_{d'}} \underline{u}_{\underline{1},d'})^2 = \frac{M}{C^2} \underline{u}_{\underline{1},d}^2 = 1$$

M = Gesamtmasse einer Einheitszelle

(d, d' aus einer Zelle; d beliebig)

Wir definieren nun einen Zellenpolarisationsvektor:

$$(2.16) \quad \frac{\sqrt{M}}{c} \underline{u}_{\underline{1},d} = \underline{e}(\underline{q}, j)$$

$$(2.17) \quad \underline{e}(\underline{q}, j) \cdot \underline{e}(\underline{q}, j) = 1$$

Unter richtiger Berücksichtigung der Phasenfaktoren der Polarisationsvektoren erhält man dann die Beziehung (2.18).

$$(2.18) \quad \frac{d^2 \zeta}{d\Omega dV} \Big|_{1-Ph} = \frac{k_f}{k_i} \frac{2\pi}{V_0} \sum_{\underline{G}} \sum_{\underline{q}, j} \Big| \sum_d \bar{a}_d \exp(-W_d(\underline{Q}))$$

$$\times \exp(i(\underline{Q} + \underline{q}) \cdot \underline{d}) \Big|^2 \frac{kT}{2M} \frac{(\underline{Q} \cdot \underline{e}(\underline{q}, j))^2}{v_{\underline{q}, j}^2}$$

$$\times \delta(v + v_{\underline{q}, j}) \delta(\underline{Q} - (\underline{G} + \underline{q}))$$

Da man für 1-Phononstreuung nur Beiträge für  $\underline{Q} = \underline{G} + \underline{q}$  erhält und  $W_d(\underline{Q})$  in der Umgebung eines reziproken Gittervektors nur wenig variiert, wird:

$$(2.19) \quad \sum_d \bar{a}_d \exp(-W_d(\underline{Q})) \exp(i(\underline{Q} + \underline{q}) \cdot \underline{d}) \approx F(\underline{G})$$

Das ist aber der Strukturfaktor für elastische Streuung. Die 1-Phononstreuung ist also im langwelligen Limes proportional zum Strukturfaktor des entsprechenden Bragg-Reflexes.

Wir formen (2.10.a) und (2.18) noch weiter um. Dazu benutzen wir die Beziehungen (2.20.a), (2.20.b) und (2.20.c).

$$(2.20.a) \quad \sum_{\underline{q}} \longrightarrow \frac{NV_0}{(2\pi)^3} \int_{(BZ)} d\underline{q}$$

$$(2.20.b) \quad \frac{V_0}{M} = \frac{1}{\zeta}$$

$$(2.20.c) \quad \frac{d^2 \zeta}{d\mathcal{L} d\nu} = N \frac{k_f}{k_i} S(\underline{Q}, \nu)$$

BZ = Brillouin-Zone

$\zeta$  = Dichte

Als Streufunktionen im langwelligen Limes erhält man:

$$(2.21.a) \quad S_{el}(\underline{Q}, \nu) = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \delta(\nu) \sum_{\underline{G}} F(\underline{G})^2 \delta(\underline{Q} - \underline{G})$$

$$(2.21.b) \quad S_{1-Ph}(\underline{Q}, \nu) = \frac{kT}{V_0 8\pi^2 \zeta} \sum_{\underline{G}} F(\underline{G})^2$$

$$\times \sum_{j=1,3} \int_{(BZ)} d\underline{q} \frac{(\underline{Q} \cdot \underline{e}(\underline{q}, j))^2}{\nu_{\underline{q}, j}^2} \delta(\nu \mp \nu_{\underline{q}, j}) \delta(\underline{Q} - (\underline{G} \pm \underline{q}))$$

Mit den Variablensubstitutionen (2.22.a) und (2.22.b) erhalten wir, wenn wir die Delta-Funktion ausführen, als 1-Phonon Streufunktion die Beziehung (2.23).

$$(2.22.a) \quad d\underline{q} = q^2 d\mathcal{L} dq = q^2 \frac{dq}{d\nu_{\underline{q}, j}} d\nu_{\underline{q}, j} d\mathcal{L} = \frac{q^2}{c_{gr}} d\mathcal{L} d\nu_{\underline{q}, j}$$

$$(2.22.b) \quad \frac{V_{\underline{q}, j}}{q} = c_{ph}$$

$c_{ph}$  = Phasengeschwindigkeit

$c_{gr}$  = Gruppengeschwindigkeit

$$(2.23) \quad S_{1-\text{Ph}}(\underline{Q}, |\nu|) = \frac{kT}{V_0^8 \pi^2 \zeta} \sum_{\underline{G}} F(\underline{G})^2 \\ \times \sum_{j=1,3} \int d\mathcal{R} \frac{(\underline{Q} \cdot \underline{e}(\underline{q}, j))^2}{c_{\text{gr}} c_{\text{ph}}^2} \delta(\underline{Q} - (\underline{G} + \underline{q}))$$

Zur Herleitung von (2.23) wurden die zwei Vorzeichen in der Delta-Funktion in  $\nu$  durch Variablensubstitution  $q \rightarrow -q$  in ein Pluszeichen überführt. Hieraus resultiert auch das Betragszeichen für  $\nu$ . Wichtig ist es, daß man sich über die Bedeutung von  $\underline{q}$  klar ist.  $\underline{q}$  ist der Phononenwellenvektor, der für die betrachtete Richtung und die Polarisation  $j$  die Beziehung  $\nu_{\underline{q}, j} = |\nu|$  erfüllt.

Man sieht, daß  $S_{1-\text{Ph}}$  nur noch (jedenfalls in der von uns betrachteten Näherung) von  $|\nu|$  abhängt. Das bedeutet, daß es keinen Unterschied macht, ob man Energieverlust- oder Energiegewinnprozesse des Neutrons betrachtet. Wir werden im folgenden deshalb  $\nu > 0$  annehmen. Weiterhin hängt  $S_{1-\text{Ph}}$  von der Gruppen- bzw. Phasengeschwindigkeit der Phononen ab. Im langwelligen Limes sind diese Geschwindigkeiten gleich und können durch die elastischen Konstanten ausgedrückt werden. Das ist die Basis für die Messungen der elastischen Konstanten. Dabei tragen die Phononen, die eine kleine Schallgeschwindigkeit haben, d.h. deren Schallgeschwindigkeit durch weiche elastische Konstanten bestimmt ist, vorwiegend zur Streufunktion bei.

#### 2.1.4 Neutronenstreuung an Polykristallen mit Textur

Im vorhergehenden Kapitel wurden die Streufunktionen für einen Einkristall entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wird polykristallines Material mit Textur verwendet. Hier sollen nun die Streufunktionen für diesen Fall abgeleitet werden.

Wir gehen aus von einem Polykristall, in dem eine Orientierungsverteilung der einzelnen Kristallite vorliegt. Diese Verteilung ist regellos für den idealen Polykristall und wird für reale Polykristalle durch die Textur beschrieben. Der Textur entspricht eine Intensitätsverteilung z.B. der elastischen Streuung im  $\underline{k}$ -Raum. Während die Intensität für einen Einkristall  $\delta$ -förmig im reziproken Raum an Stellen  $\underline{Q} = \underline{G}$  konzentriert ist, ist sie für einen Polykristall auf Kugeln mit den Radien  $Q = |\underline{G}|$  verschmiert. Im Falle des idealen Polykristalles wäre sie konstant auf der ganzen Kugel.

Betrachten wir ein probenfestes Koordinatensystem und einen konstanten Streuvektor  $\underline{Q}$ , der mit der z-Achse den Winkel  $\vartheta$  bildet und den Betrag  $Q = |\underline{G}|$  habe. Im Falle der Textur hängt dann die Intensität von der Wahrscheinlichkeit ab, daß es Kristallite gibt, deren  $\underline{G}$ -Vektor in die betrachtete Richtung  $\underline{Q}$  zeigt. Mathematisch muß man die Streufunktionen (2.21.a) und (2.23) über alle in der Probe vorkommenden Orientierungen der Kristallite mitteln. Diese Mittelung muß über die Delta-Funktionen in  $\underline{G}$  bzw.  $\underline{G} + \underline{q}$  ausgeführt werden.

Im speziellen Fall des verstreckten PED liegt, wie später gezeigt wird, eine Verteilung der c-Achsen der Kristallite um die Verstreckrichtung vor. Diese Verteilung ist gaußförmig mit einer Halbwertsbreite von  $12.5^\circ$ . Die Verteilung der a- und b-Achsen ist dagegen regellos.

Für diesen speziellen Fall ergibt die Mittelung der Delta-Funktion über die Orientierungen eines Gittervektors  $\underline{G}$ , die mit einer Wahrscheinlichkeit  $w(\vartheta_{\underline{G}}, \varphi_{\underline{G}})$  angenommen werden:

$$(2.24) \quad \int d\Omega_{\underline{G}} w(\vartheta_{\underline{G}}, \varphi_{\underline{G}}) \delta(\underline{Q} - \underline{G}) = \frac{1}{G^2} f(\vartheta, \vartheta_{\underline{G}}) \delta(Q - G)$$

Dabei ist  $\vartheta_{\underline{G}}$  der Winkel, den im Einkristall ein Vektor  $\underline{G}$  mit der Kettenachse (c-Achse) bildet. Die Funktion

$$(2.25) \quad f(\vartheta, \vartheta_{\underline{G}}) = \exp\left(-\frac{2.773}{(12.5^\circ)^2} (\vartheta - \vartheta_{\underline{G}})^2\right)$$

beschreibt den Einfluß der Textur auf die Intensitätsverteilung bei der Streuung.

Man erhält für den Fall des verstreckten Polyäthylens die Beziehungen (2.26) und (2.27).

$$(2.26) \quad S_{el}(Q, \nu) = \sum_{\underline{G}} \frac{(2\pi)^3}{G^2 V_0} F(\underline{G})^2 f(\vartheta, \vartheta_{\underline{G}}) \delta(\nu) \delta(Q - G)$$

$$(2.27) \quad S_{1-Ph}(Q, \nu) = \frac{kT}{V_0 8\pi^2 \rho} \sum_{\underline{G}} F(\underline{G})^2 \\ \times \sum_{j=1,3} \int d\Omega \frac{1}{|\underline{G}+\underline{q}|^2} \frac{(\underline{Q} \cdot \underline{e}(\underline{q}, j))^2}{c_{gr} c_{ph}^2} f(\vartheta, \vartheta_{\underline{G}+\underline{q}}) \delta(Q - |\underline{G}+\underline{q}|)$$

## 2.2 Struktur und Gitterdynamik von Polyäthylen

### 2.2.1 Struktur von PED

Polyäthylen (PE) ist von seiner Struktur her das einfachste Polymer der nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe. Der Name Polyäthylen ergibt sich aus den Herstellungsbedingungen, da hier Äthylen-Moleküle zu einem langen Molekül, dem Polymer, verknüpft werden. Das Polymer besteht aus  $\text{CH}_2$ - bzw. in unserem Falle\*

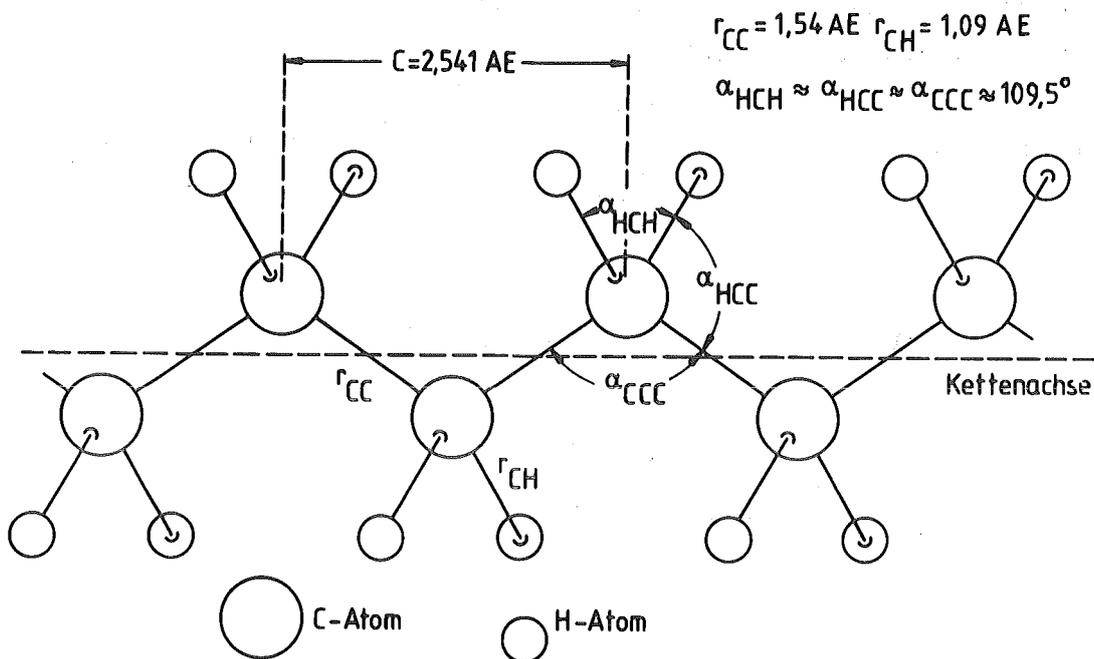


Abb. 2.1: Kettenstruktur eines Polyäthylen-Moleküles

$\text{CD}_2$ -Einheiten, die jeweils über C-C-Bindungen verbunden sind. Das aus den Makromolekülen zusammengesetzte feste PED besteht

\* Da die von uns benutzten Proben deuteriert waren, sprechen wir im allgemeinen von deuteriertem Polyäthylen (PED). Wenn wir uns auf protoniertes Material beziehen, kürzen wir es mit PE ab.

aus den kristallinen und den amorphen Bereichen. Wir werden in diesem Unterkapitel nur auf die Struktur der kristallinen Bereiche eingehen.

Das PED-Molekül besteht aus einer Kette von  $CD_2$ -Einheiten. Abb. 2.1 veranschaulicht diese Struktur. Im wesentlichen ist jedes C-Atom Mittelpunkt eines Tetraeders, dessen Ecken aus je zwei D-Atomen und zwei C-Atomen gebildet werden. Die C-Atome liegen alle in einer Ebene, der Kettenebene.

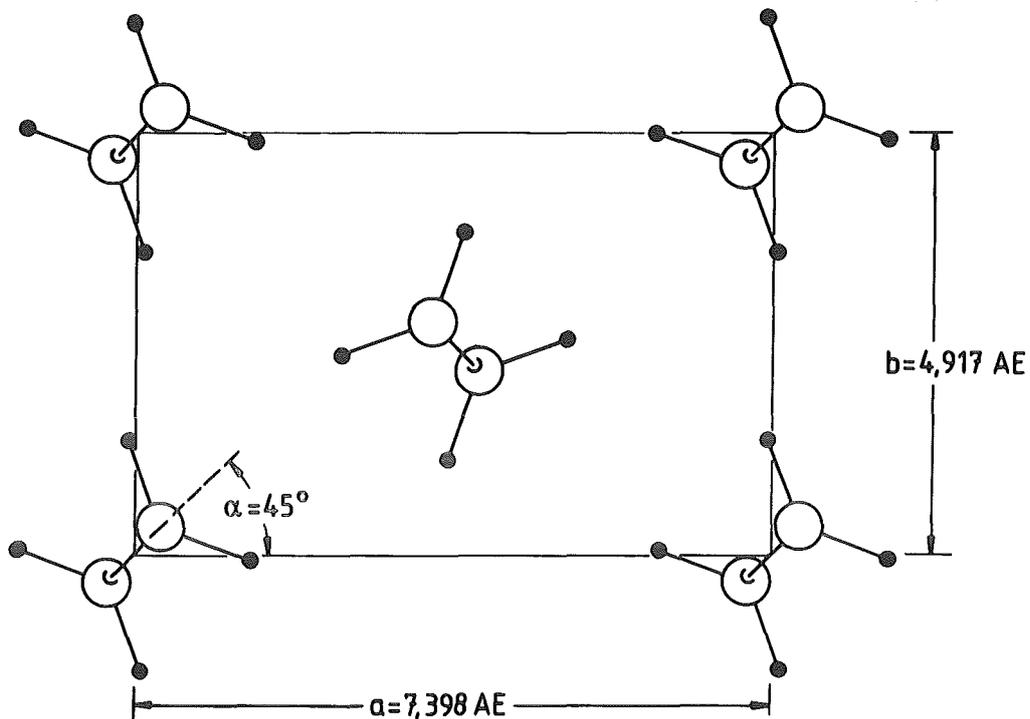


Abb. 2.2: Einheitszelle von orthorhombischem Polyäthylen in Richtung der Kettenachsen betrachtet.

Die PED-Moleküle kristallisieren unter Normalbedingungen zu einem orthorhombischen Kristall. Die Raumgruppe wird mit  $D_{2h}$  angegeben / Kitagawa 1972 /. Erste Messungen zur Bestimmung der Gitterstruktur von PE wurden von Bunn / Bunn 1939 / mit Röntgenstreuung gemacht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Neutronenstreudaten von Mertes / Mertes 1979 / für PED genommen, da durch Neutronenstreuung die Lage der D-Atome besser bestimmbar ist. Abb. 2.2 zeigt die Struktur der PED-Einheitszelle, wenn man in Richtung der Kettenachsen projiziert. Jede Einheitszelle wird

von zwei Ketten durchlaufen, wobei je Kette zwei  $CD_2$ -Einheiten in einer Einheitszelle liegen. Die Gitterparameter und der Settingwinkel  $\alpha$  (Winkel zwischen Kettenebene und ac-Ebene) hängen von den Kristallisationsbedingungen und von der Nachbehandlung, wie z.B. Verstrecken und Tempern, ab / Kawaguchi 1979 /. In unserem Falle sind die Gitterkonstanten (siehe Abb. 2.2) aus den Reflexpositionen bestimmt worden. Sie liegen im Variationsbereich der Literaturwerte / Tashiro 1978 /. Als Settingwinkel wurde  $45^\circ$  angenommen. Dieser Wert wurde aber bei den gitterdynamischen Rechnungen zur Variation freigegeben.

## 2.2.2 Gitterdynamik von Polyäthylen

Die Dynamik eines PED-Kristalles ist durch zwei stark unterschiedliche Wechselwirkungen der Atome bestimmt. Zwischen den Atomen eines Kettenmoleküles wirken hauptsächlich Valenzkräfte, während die Ketten untereinander durch schwache Van der Waals Wechselwirkungen gebunden sind. Ausgehend von dem Größenunterschied der Wechselwirkungskonstanten kann man die Gitterdynamik des PED-Kristalles in zwei Schritten behandeln. Zunächst denkt man sich die intermolekulare Wechselwirkung abgeschaltet, und behandelt die Dynamik wechselwirkungsfreier Ketten, die entsprechend der Kristallstruktur angeordnet sind\*. Ausgehend davon erhält man die Dynamik des PED-Kristalles durch Anschalten der intermolekularen Wechselwirkungen / Tasumi 1965, Odajima 1966, Tasumi 1967, Kobayashi 1977, Kobayashi (1,2) 1979 /. Dies wird in einem zweiten Punkt behandelt.

### 2.2.2.1 Dynamik des PED-Moleküles

Die Dynamik des PED-Moleküles wird in der Literatur mit einer Methode aus der Molekülphysik, der sogenannten GF-Methode, behandelt / Tasumi 1962 /. Diese Methode wurde von Wilson entwickelt / Wilson 1939, 1941 /. Eine ausführliche Beschreibung der Methode haben Wilson, Decius und Cross in dem Buch "Molecular Vibrations" / Wilson 1955 / gegeben. Hier soll nur ein kurzer Abriß gegeben werden.

Die Verschiebungen eines Atomes aus seiner Ruhelage im Molekül werden durch Änderungen innerer Molekülkoordinaten, Bondlängen, Bondwinkel und Torsionen der Molekülkonfiguration beschrieben / Tasumi 1962, Lin 1962, Tasumi 1963, Schachtschneider 1963 /. Die Energieänderungen des Moleküles durch Verschiebungen eines Atomes werden dann durch Kraftkonstanten ausgedrückt, die eine Beanspruchung der Valenzbindungen auf Längenänderungen, Winkeländerungen zwischen gerichteten Bindungen und Torsionen um eine Bindung beschreiben (Valence-Force-Field). Das allein reicht aber zu einer

---

\* Man kann auch die Dynamik einer isolierten Kette betrachten, was aber den Übergang zur Dynamik des Kristalles erschwert.

guten Beschreibung nicht aus, sondern man muß dem VFF noch weitere Kraftkonstanten hinzufügen, die die Wechselwirkungen der Atome berücksichtigen, die nicht direkt gebunden sind (z.B. die zwei D-Atome einer  $CD_2$ -Einheit). Diese Verbesserung geht auf einen Vorschlag von Urey und Bradley / Urey 1931 / zurück. Die Kraftkonstanten des Urey-Bradley-Force-Field werden durch Anpassung\* an gemessene Raman- und Infrarotlinien von Molekülschwingungen, z.B. der Alkane einschließlich PE und PED / Simanouti (1,2) 1949, Tasumi 1962, Lin 1962, Tasumi 1963, Schachtschneider 1963, Schaufele 1967, Hendra 1969 /, bestimmt.

Ohne genauer auf die Rechnung einzugehen, kann man sich qualitativ überlegen, welche Schwingungstypen im langwelligen Limes man für einen PED-Kristall mit wechselwirkungsfreien Ketten erwartet.

Die Translationseinheit einer Kette in Richtung der Kettenachse (c-Achse) umfaßt je zwei  $CD_2$ -Einheiten zu je drei Atomen. Daraus resultieren achtzehn Dispersionszweige. Diese Zweige sind sämtlich zweifach entartet, da eine Einheitszelle von zwei Ketten durchlaufen wird, die vorerst als wechselwirkungsfrei angenommen sind. Vierzehn der achtzehn Zweige sind hochliegende optische Molekülschwingungen ( $\nu > 15$  THZ\*\*), die beim Einschalten der intermolekularen Wechselwirkung geringfügig aufspalten. Sie sind für die kristalline Dynamik, mit der wir uns im nächsten Kapitel beschäftigen, belanglos.

---

\* Eine detailliertere und genauere Beschreibung der Spektren von mehratomigen Molekülen erzwingt jedoch die Addition weitreichenderer Kraftkonstanten zum UBFF, wie sie in den Arbeiten von Tasumi, Shimanouchi und Miyazawa / Tasumi 1962 / oder von Schachtschneider / Schachtschneider 1963 / benutzt wurden. Hierbei ist wegen ihrer Systematik vor allen Dingen die Arbeit von Schachtschneider hervorzuheben.

\*\* THZ = Terahertz

Die verbleibenden vier Zweige entsprechen den vier Schwingungstypen einer linearen Kette mit einem Trägheitsmoment um die Kettenachse. Diese vier Zweige sind in Abb. 2.3 im Falle von PED gezeigt\*. Im Modell wechselwirkungsfreier Ketten kann die dynamische Matrix, und damit die Frequenzen, natürlich nur von  $q_z$  abhängen, da keine Kopplung der Ketten untereinander besteht / Kitagawa 1972/. Die Rechnung ergibt für kleine  $q_z$  zwei linear ansteigende und zwei quadratisch ansteigende Zweige. Die linear ansteigenden Zweige entsprechen einer longitudinalen Kettenstreckung ( $\nu_5$ -Zweig) bzw. einer Torsion der Kette um die Kettenachse ( $\nu_9$ -Zweig). Die quadratisch ansteigenden Zweige, entsprechen den zwei möglichen Biegeschwingungen. Im Falle des PED-Kettenmoleküles ist die eine Schwingung aufgrund der Symmetrie in der Kettenebene polarisiert ( $\nu_5$ -Zweig) und die andere Schwingung senkrecht dazu ( $\nu_9$ -Zweig). Eine eingehendere Beschreibung der Schwingungstypen findet man in dem Review-Artikel über die Dynamik von PE von Kitagawa und Miyazawa / Kitagawa 1972 /. Der quadratische Anstieg der zwei Bending-Moden wird noch eine wesentliche Rolle im Rahmen dieser Arbeit spielen.

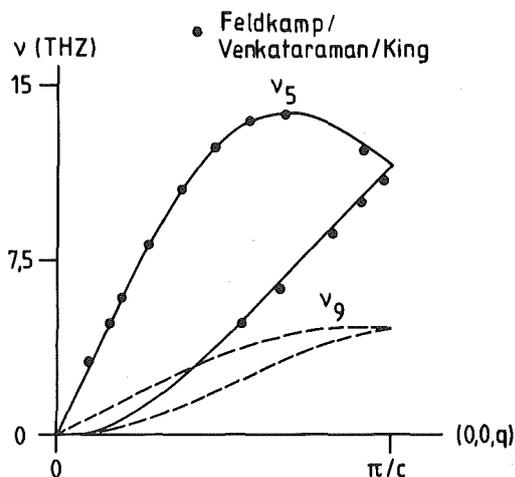


Abb. 2.3: Dispersionskurven des  $\nu_5$ - bzw.  $\nu_9$ -Zweiges eines Kristalles wechselwirkungsfreier PED-Moleküle.

\* Im Rahmen dieser Arbeit ist die Rechnung sowie die Bezeichnung der Zweige von Tasumi, Shimanouchi und Miyazawa / Tasumi 1962, 1963 / übernommen worden. Dabei wurden einige Kraftkonstanten so verändert, daß sie die zu einem späteren Zeitpunkt von Feldkamp, Venkataraman und King / Feldkamp 1968 / gemessenen Phononen des  $\nu_5$ -Zweiges optimal beschreiben.

### 2.2.2.2 Dynamik des PED-Kristalles

Im PED-Kristall muß man neben den starken intramolekularen Valenzkräften noch die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen (etwa zwei Größenordnungen kleiner als die Valenzkräfte) berücksichtigen. Durch die intermolekulare Wechselwirkung wird die Entartung aller achtzehn Zweige des aus wechselwirkungsfreien Ketten bestehenden PED-Kristalles aufgehoben. Die Frequenzen hängen damit von allen Komponenten des Phononenwellenvektors  $\underline{q}$  ab, was vorher nicht der Fall war. Für die optischen Moden mit Frequenzen größer 15 THz ist die relative Änderung der Frequenzen gering und soll nicht diskutiert werden. Die Moden, deren Frequenz für kleine  $q_z$  gegen Null geht, werden aber drastisch geändert. Bevor wir auf die Berechnung dieser Moden eingehen, wollen wir zunächst den Fall  $\underline{q} \parallel c$  und dann den Fall  $\underline{q} \perp c$  qualitativ diskutieren.

Im Kristall wechselwirkungsfreier Ketten muß zur starren Rotation einer Kette um ihre Achse keine Energie aufgewandt werden. Bei Wechselwirkungen zwischen den Ketten gilt dies nicht mehr, da eine starre Rotation einer Kette eine Auslenkung aus ihrer Gleichgewichtslage im Kristall bedeutet und eine rücktreibende Kraft erzeugt. Aus der zweifach entarteten Torsionsmode mit  $\nu = 0$  für  $q_z = 0$  werden also zwei optische Moden, die den zwei möglichen unabhängigen Rotationen zweier wechselwirkender Ketten, nämlich der gleichsinnigen Rotation ( $A_g$ -Mode, Abb. 2.4.d) und der gegensinnigen Rotation ( $B_{3g}$ -Mode, Abb. 2.4.d) entsprechen.

Die verbleibenden drei, zweifach entarteten Moden, die ja im langwelligen Limes der wechselwirkungsfreien Ketten starren Kettentranslationen entsprechen, spalten in drei akustische und drei optische Moden auf. Die akustischen Moden entsprechen einer gleichphasigen Translation von Atomen einer Elementarzelle, während in den optischen Moden die Untergitter (die zwei Ketten) gegeneinander schwingen, und zwar longitudinal ( $A_u$ -Mode, Abb. 2.4.d) und transversal in a- bzw. b-Richtung ( $B_{2u}$ - bzw.  $B_{1u}$ -Mode, Abb. 2.4.d).

Für Phononen in a- und b-Richtung kann man ähnliche Überlegungen wie im vorhergehenden Abschnitt durchführen. Im Gegensatz zu Phononen in c-Richtung, wo intramolekulare und intermolekulare Kräfte die Dispersion in wechselnder Stärke beeinflussen, werden die Phononendispersionskurven in der ab-Ebene nur durch intermolekulare Wechselwirkungen bestimmt ( $q_z = 0$  bedeutet, daß keine intramolekularen Federn beansprucht werden).

Zur Berechnung der Gitterdynamik des PED-Kristalles wurde angenommen, daß sich die Van der Waals Wechselwirkung zwischen den Atompaaaren H...H, C...H und C...C verschiedener Ketten durch ein Paarpotential des Buckingham-Type (Gleichung (2.28)) beschreiben läßt. Dabei ist  $r$  der interatomare Abstand. A, B und C hängen von der Art der betrachteten Atome (C oder H) ab. Umfangreiche Arbeiten zur Bestimmung der neun Parameter ( $A_{HH}, B_{HH}, C_{HH}, A_{CH}, B_{CH}, C_{CH}, A_{CC}, B_{CC}, C_{CC}$ ) wurden z.B. von Williams / Williams 1966, 1967 / unternommen, der verschiedene Sätze von Parametern angibt. Diese Sätze wurden in jüngerer Zeit von verschiedenen Autoren / Kobayashi (1,2) 1979, Twisleton 1973 / zur Berechnung der Struktur und der dynamischen Eigenschaften von kristallinem PED verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen theoretischen Rechnungen der vollen Gitterdynamik entsprechen der Arbeit von Kobayashi / Kobayashi (2) 1979 /.

$$(2.28) \quad V(r) = Ar^{-6} + B \exp(-Cr)$$

Zur Berechnung der dynamischen Matrix wurde der Parametersatz IV von Williams / Williams 1967 / verwendet. Als interatomarer Abstand  $r$  wurde zur Berechnung der Kraftkonstanten aber nicht der Abstand der Atomkerne, sondern der Abstand der Ladungsschwerpunkte der Elektronenwolken genommen / Williams 1966, 1967 /, der im Falle der D-Atome um etwa .05 AE\* in Richtung auf das C-Atom, an welches es gebunden ist, verschoben ist. Die Kopplungskonstanten wurden für alle Atompaaare innerhalb eines Radius von 5 AE berechnet.

---

\* AE = Ångstrom =  $10^{-8}$  cm

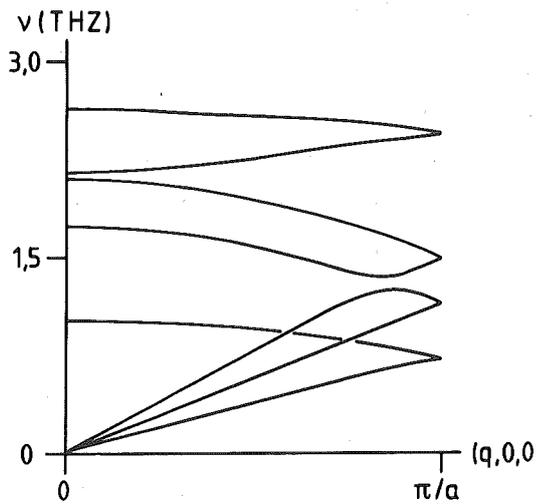


Abb. 2.4.a: Niederenergetische Dispersionskurven von orthorhombischem PED für  $\underline{q} \parallel (100)$ .

Von den Strukturparametern waren die Gitterkonstanten durch die Messung festgelegt. Der Settingwinkel  $\alpha$  wurde so variiert, daß das durch die intermolekularen Kräfte an den Ketten erzeugte Drehmoment verschwand. Die Summe aller Kräfte auf eine Kette verschwindet aufgrund der Gittersymmetrie. Der so erhaltene Winkel betrug  $42^\circ$ . Mit diesem Wert ergibt sich auch eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen optischen Moden / Krimm 1965, Fleming 1972, Amrhein 1973 /.

Die Bilder 2.4.a - 2.4.d zeigen die mit diesem Verfahren berechneten Dispersionskurven für Phononen mit Wellenvektoren in  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Richtung. In Abb. 2.4.d (Ausschnitt von 2.4.c) sind zum Vergleich die von Pepy und Grimm / Pepy 1978 / gemessenen Phononen eingezeichnet. Die Rechnung stimmt gut mit diesen Daten überein.

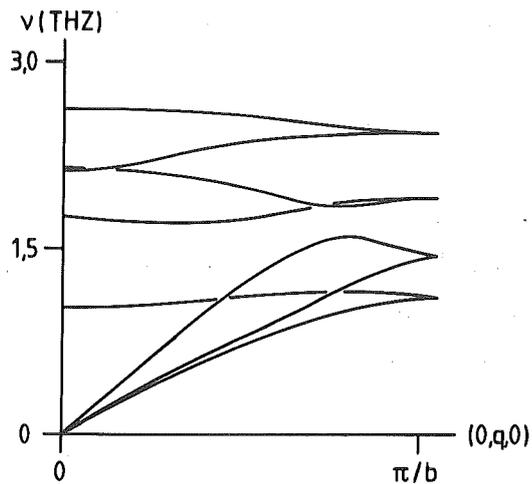


Abb. 2.4.b: Niederenergetische Dispersionskurven von orthorhombischem PED für  $\underline{q} \parallel (010)$ .

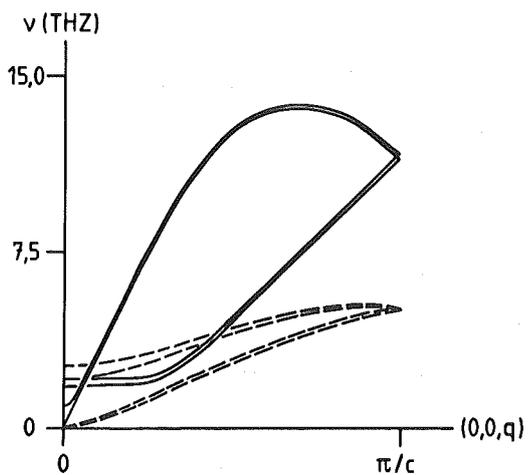
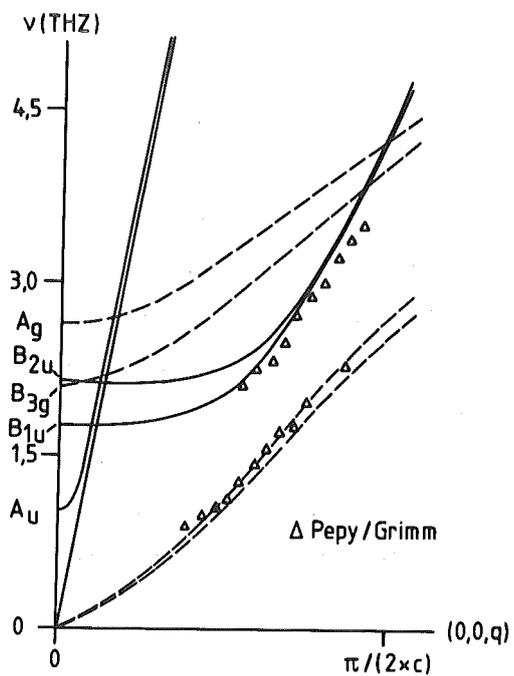


Abb. 2.4.c: Niederenergetische Dispersionskurven von orthorhombischem PED für  $q \parallel (001)$ .

Abb. 2.4.d: Theoretische Dispersionskurven von orthorhombischem PED für  $q \parallel (001)$  im Vergleich mit experimentellen Daten / Pepy 1978 /.



### 2.2.2.3 Der langwellige Limes

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die volle Dynamik eines PED-Kristalles betrachtet wurde, wird jetzt der Grenzfall langer Wellen behandelt.

Die elastischen Eigenschaften orthorhombischer Kristalle werden durch einen Satz von neun Konstanten beschrieben / Ludwig 1970 /. Die Matrix der elastischen Konstanten hat in diesem Fall die in (2.29) gezeigte Form.

$$(2.29) \quad \underline{\underline{C}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

$C_{44}$ ,  $C_{55}$  und  $C_{66}$  beschreiben den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung für den Fall von Scherungen vom Typ  $\{100\}$ . Bei diesen Scherungen werden xz-Ebenen ( $C_{44}$ ) bzw. yz-Ebenen ( $C_{55}$ ) in z-Richtung oder xz-Ebenen bzw. yz-Ebenen in x- bzw. y-Richtung gegeneinander verschoben ( $C_{66}$ ). In kubischen Kristallen ist  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ . Im kubischen Fall ist außerdem  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$  und  $C_{12} = C_{13} = C_{23}$ . Formänderungen, die mit Spannungen in x-, y- und z-Richtung verknüpft sind, kann man im kubischen Fall in eine reine Dilatation und in zwei unabhängige  $\{110\}$ -Scherungen aufspalten. Die Dilatation (Volumenänderung) wird durch den Kompressionsmodul  $K = 1/3 (C_{11} + 2C_{12})$  und die  $\{110\}$ -Scherungen durch den Schermodul  $C' = 1/2 (C_{11} - C_{12})$  beschrieben. Für orthorhombische Substanzen ist diese Trennung nicht mehr möglich. Hier erzeugt z.B. ein hydrostatischer Druck Formänderungen, die auch Scherungen beinhalten.

Im Grenzfall langer Wellen läßt sich auch die Dynamik der drei akustischen Moden durch die neun elastischen Konstanten be-

schreiben. Für orthorhombische Kristalle ergibt sich die elastische dynamische Matrix zu / Odajima 1966 /:

$$(2.30) \quad \underline{\underline{D}} = \frac{1}{\rho} \begin{bmatrix} C_{11}q_x^2 + C_{66}q_y^2 + C_{55}q_z^2 & (C_{12} + C_{66})q_xq_y & (C_{13} + C_{55})q_xq_z \\ (C_{12} + C_{66})q_xq_y & C_{66}q_x^2 + C_{22}q_y^2 + C_{44}q_z^2 & (C_{23} + C_{44})q_yq_z \\ (C_{13} + C_{55})q_xq_z & (C_{23} + C_{44})q_yq_z & C_{55}q_x^2 + C_{44}q_y^2 + C_{33}q_z^2 \end{bmatrix}$$

Diese dynamische Matrix erhält man aus einer Reihenentwicklung der vollständigen dynamischen Matrix, wobei nur die niedrigsten Entwicklungsterme berücksichtigt werden.

Im Falle von PED ist nur  $C_{33}$  durch die intramolekularen Wechselwirkungen beeinflusst. Das kann man sich wieder im Modell wechselwirkungsfreier Ketten klarmachen. Einen Kristall ohne intermolekulare Wechselwirkungen kann man beliebigen  $\{100\}$ -Scherungen unterwerfen, ohne hierzu Energie aufwenden zu müssen. Daraus ergibt sich sofort, daß  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  und  $C_{66}$  Null sein müssen. Hieraus folgt auch sofort, daß die Biegeschwingungen der Ketten die Anfangssteigungen Null haben, d.h. die Frequenzen müssen mindestens quadratisch in  $q_z$  ansteigen. Ebenso kann er beliebigen Verformungen in der xy-Ebene unterworfen werden. Hieraus ergibt sich, daß  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  und  $C_{12}$  Null sein müssen. Auch führt ein uniaxialer Zug in z-Richtung (Richtung der Kettenachsen) zu keiner Querkontraktion, so daß auch  $C_{13}$  und  $C_{23}$  Null sein müssen. Es bleibt  $C_{33}$ . Da sich aber bei Anlegen einer Spannung in z-Richtung die Ketten strecken, ist wegen der damit verbundenen Valenzwinkeländerung  $C_{33}$  fast vollständig durch die intramolekularen Kräfte bestimmt. Deswegen ist  $C_{33}$  fast zwei Größenordnungen größer als die anderen Konstanten.

Die elastischen Konstanten hängen mit den Kopplungskonstanten über die Anfangssteigungen der Phononendispersionskurven zusammen. Sie lassen sich deshalb daraus berechnen. Tabelle 1, Spalte 1, zeigt die auf diese Weise aus den Williams Set IV Potentialparametern und den UBFF-Kraftkonstanten berechneten

elastischen Konstanten.  $C_{33}$  ist erwartungsgemäß weit größer als die übrigen Konstanten. Die weiteren Spalten der Tabelle zeigen Werte verschiedener Autoren / Odajima 1966, Tashiro 1978 /, die qualitativ das gleiche Bild liefern.

TABELLE 1: Vergleich theoretisch berechneter elastischer Konstanten bei Raumtemperatur von verschiedenen Autoren / Odajima 1966, Tashiro 1978 /.

$C_{ij}^*$	Theorie Williams IV	Odajima, Maeda Set I	Set III	Tashiro
$C_{11}$	6.91	4.83	6.28	7.99
$C_{22}$	7.84	8.71	9.35	9.92
$C_{33}$	300.00	257.10	257.20	315.92
$C_{44}$	3.32	2.83	2.93	3.19
$C_{55}$	1.77	0.78	0.88	1.62
$C_{66}$	3.27	2.06	2.97	3.62
$C_{13}$	3.60	2.55	2.90	1.13
$C_{23}$	4.17	5.84	6.07	2.14
$C_{12}$	3.76	1.16	2.18	3.28

\* Alle Werte in GPa =  $10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup>

#### 2.2.2.4 Dispersionskorrekturen

Die inelastischen Messungen wurden aus apparativen Gründen bei einem Energieübertrag von  $\nu = \pm .45$  THZ durchgeführt. Bei diesen Phononenenergien ist im Falle von PED die Dynamik nicht mehr allein durch die elastischen Konstanten bestimmt, so daß die Gruppengeschwindigkeit ungleich der Phasengeschwindigkeit wird. Das macht Korrekturen notwendig, wobei aber weiterhin angenommen wird, daß die Verschiebungen benachbarter Atome gleich sind, so daß die dynamische Matrix weiterhin eine 3x3 Matrix bleibt.

Es müssen zwei Typen von Korrekturen angebracht werden. Durch die intramolekularen Kräfte steigt die Frequenz der Phononen mit größeren  $q_z$ -Komponenten des Wellenvektors  $\underline{q}$  stärker als linear. Dies ist ein intramolekularer Effekt. Deshalb hängt diese Korrektur nur von  $q_z$  ab, und zwar von der vierten Potenz von  $q_z$ .

Da man für  $\nu = \pm .45$  THZ besonders für transversale Phononen in der ab-Ebene schon weit in die Zone reichende  $q$ -Werte hat, macht sich die Gitterdispersion bemerkbar. Diese wird durch eine Sinus-Korrektur berücksichtigt. Sie erniedrigt die Gruppengeschwindigkeit relativ zur Phasengeschwindigkeit, während die vorher angesprochene  $q_z^4$ -Korrektur den umgekehrten Effekt zeigt.

##### 2.2.2.4.1 Die $q_z^4$ -Korrektur

Die Frequenz der Biegeschwingungen der wechselwirkungsfreien Ketten steigt für kleine  $q_z$  quadratisch mit  $q_z$  an. Der quadratische Anstieg ist verschieden für Biegeschwingungen senkrecht zur Kettenebene und in der Kettenebene (Abb. 2.3). Da wir jedoch einheitliche Amplituden der Atome in einer Einzelkette voraussetzen und die beiden Ketten in der Einheitszelle senkrecht aufeinanderstehende Kettenebenen haben, ist es sinnvoll, für diese Korrektur eine mittlere isotrope Biegesteifigkeit der Ketten anzunehmen. Mit dieser Vereinfachung erhält die dynamische Matrix einer Kette für kleine  $q_z$  die Form:

$$(2.31) \underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} \bar{c}q_z^4 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{c}q_z^4 & 0 \\ 0 & 0 & c_{33}/\rho q_z^2 \end{bmatrix}$$

$\bar{c}$  = mittlere Biegesteifigkeit

Der letzte Term in der dritten Spalte ist bereits ein Bestandteil der elastischen dynamischen Matrix (2.30).

Durch Addition der beiden Terme mit  $q_z^4$  in der Diagonalen zu (2.30) läßt sich der quadratische Anstieg der Dispersion näherungsweise berücksichtigen.  $\bar{c}$ , die mittlere Biegesteifigkeit der Polyäthylenkette, ergibt sich aus der Rechnung der Einzelketten zu 40 GPa AE<sup>2</sup>.

Der Einfluß der  $q_z^4$ -Korrektur auf die Dispersionskurven für  $\underline{q}$ -Vektoren mit stärkerer  $q_z$ -Komponente ist erheblich. Abb. 2.5 zeigt den Verlauf korrigierter und unkorrigierter  $\mathcal{V}(q)$ -Beziehungen für  $\underline{q} \parallel c$  im Vergleich zur dynamischen Rechnung mit Williams IV Parametern. Schon für kleine Energien weicht die unkorrigierte Gerade stark von der dynamischen Rechnung ab. Die  $q_z^4$ -Korrektur ergibt dagegen eine gute Übereinstimmung. Somit kann man die Gruppen- und Phasengeschwindigkeiten berechnen.

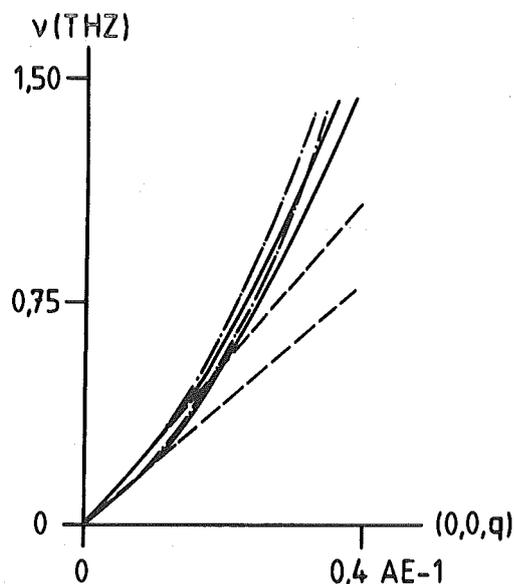


Abb. 2.5: Vergleich gitterdynamisch berechneter Dispersionskurven für  $\underline{q} \parallel (001)$  ( — ) mit dem langwelligem Limes ( --- ) und dem langwelligem Limes, einschließlich  $q_z^4$ -Korrektur ( - . - ).

### 2.2.2.4.2 Sinus-Korrektur

Rufen wir uns noch einmal die Abbildungen 2.4.a und 2.4.b ins Gedächtnis. Sie zeigen die Dispersionskurven von PED für Phononen in a- und b-Richtung. Hier treten besonders bei den weichen Phononen bei .45 THz schon Abweichungen vom linearen Verlauf auf. In diesem Fall wirken sich die Abweichungen so aus, daß die Gruppengeschwindigkeit kleiner als die Phasengeschwindigkeit wird. Diese Gitterdispersion soll durch die in (2.32) angegebene Beziehung beschrieben werden.

$$(2.32) \quad \mathcal{V}(\underline{q}) = \frac{2}{\|\underline{q}\|} (2c q_m + (\frac{\|\underline{q}\|}{2} \mathcal{V}_m - 2c q_m) \sin(\frac{\|\underline{q}\|}{4q_m}) \sin(\frac{\|\underline{q}\|}{4q_m}))$$

$c$  = Schallgeschwindigkeit im langwelligen Limes  
in Richtung von  $\underline{q}$

$q_m$  = Betrag des Zonenrandvektors in Richtung von  $\underline{q}$

Eine Korrektur der Gruppen- bzw. Phasengeschwindigkeit wird bei den späteren Rechnungen nur vorgenommen, wenn die Bedingung gilt:

$$(2.33) \quad 2c q_m > \frac{\|\underline{q}\|}{2} \mathcal{V}_m$$

Dadurch wurde gewährleistet, daß durch die Korrektur die Dispersionskurven nicht aufwärts gekrümmt werden.

$\mathcal{V}_m$  ist eine Maximalfrequenz, die mit den optischen Zonenzentrumsmode ( $A_u, B_{1u}, B_{2u}, A_g, B_{3g}$  siehe Abb. 2.4.d) bzw. dem Verlauf der Kettendispersionskurven zusammenhängt.  $\mathcal{V}_m$  hängt von der Polarisation der betrachteten Mode und von der Richtung von  $\underline{q}$  ab. Für hauptsächlich z-polarisierte Phononen hängt  $\mathcal{V}_m$  von  $q_z$  in etwa folgenderweise ab:

$$(2.34) \quad \mathcal{V}_m(q_z) = \sqrt{\frac{c_{33}}{\rho}} \frac{2q_z}{\|\underline{q}\|^2} + 1.3 \text{ THz}$$

Für alle anderen Phononen wird  $\mathcal{V}_m$  mit 2.5 THz angenommen. Hier macht sich aber die Korrektur kaum bemerkbar.

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Probenpräparation und Charakterisierung

Das Ausgangsmaterial für die Probenherstellung war deuteriertes Polyäthylen-Pulver, welches bei der Firma Merk in Darmstadt hergestellt wurde. Den Polymerisationsbedingungen nach ist es ein Niederdruck-Polyäthylen. Laut Herstellerangabe haben die Moleküle ein Molekulargewicht von 70.000-100.000 AMU. Dies entspricht Kettenlängen von 5.000 - 7.000  $\text{CD}_2$ -Einheiten. Die Dichte der Pulverkörner beträgt  $1.08 \text{ g/cm}^3$ . Der Deuterierungsgrad beträgt 99 %.

Das Pulver wurde bei einer Temperatur von ca.  $140^\circ\text{C}$  in einer Presse bei 100 bar aufgeschmolzen und unter Druck abgekühlt. Aus den so erhaltenen Platten von 1 mm Dicke wurden hantelförmige Zugproben gestanzt. Diese Zugproben ( $3 \times 1 \text{ cm}^2$ ) wurden bei Zimmertemperatur auf einer Instron-Zugmaschine mit einer Dehnungsgeschwindigkeit von etwa 17 %/min. um 500 % verstreckt. Die bleibende, homogene Verstreckung nach der Entlastung betrug 400 %. Die Homogenität wurde durch Markierungen auf den Zugproben überprüft. Auf diese Art und Weise erhielt man eine Probenmenge von 2.5 g.

Die geometrischen Verhältnisse beim Experiment sind in Abb. 3.1 dargestellt. Die Probenstreifen, deren Längsrichtung mit der Verstreckrichtung zusammenfällt, waren parallel in eine Halterung eingespannt, so daß man eine flache Probe erhielt. Die Halterung war im Spektrometer drehbar montiert. Die Probe konnte so um ihre Flächennormale  $\underline{n}_F$ , die stets in die Spektrometerebene gelegt wurde, gedreht werden. Die Spektrometerebene = Streuebene ist durch  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  bestimmt. Weiterhin lag der Streuvektor  $\underline{Q}$  immer in der Flächenebene der Probe, so daß der Winkel  $\psi$  zwischen c-Achse (mittlere c-Achse, im folgenden immer c-Achse) und  $\underline{Q}$ -Vektor zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  variiert werden konnte. Die bestrahlte Probenfläche betrug  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ . Der Rest der Probe und die Halterung waren durch Cadmium-Blech abgeschirmt.



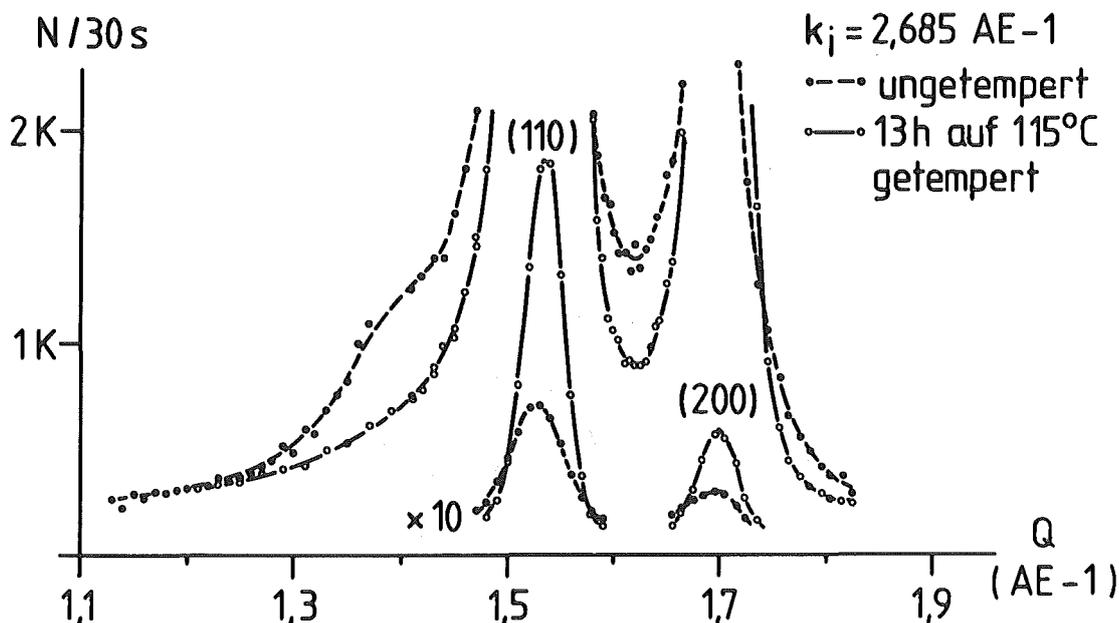


Abb. 3.2: Vergleich der elastischen Streuung in der Umgebung des (110)- und (200)-Reflexes ( $\psi = 90^\circ$ ) vor und nach der Temperung.

Die Kristallinität der Probe, d.h. das Verhältnis des Volumenanteiles der kristallinen Bereiche zum Gesamtvolumen der Probe, wird standardmäßig mit Hilfe der Röntgenstreuung bestimmt / Stamm 1979 /. Sie ergibt sich dabei aus dem Flächenverhältnis der Fläche unter den Kristallreflexen (110) und (200) zur Fläche unter dem amorphen Halo / Hoffmann 1978 / (multipliziert mit 1.235). In unserem Falle ergab sich ein Kristallinitätsgrad von besser als 95 %, was für unsere Phononenstreuung bedeutet, daß wir die amorphe Phase vernachlässigen können.

Das Verstrecken der polykristallinen Ausgangssubstanz ändert die Probeneigenschaften. Beim idealen Polykristall sind die reziproken Gittervektoren gleichmäßig auf Kugelschalen im  $\underline{k}$ -Raum (Raum des reziproken Gitters) verschmiert. Als Schnitte der Ewald-Kugel mit diesen Kugelschalen mit Radien  $R = |\underline{G}|$  erhält man die Debye-Scherrer Ringe. Durch das Verstrecken geht

der ideale PED-Polykristall in einen Polykristall mit Textur über. Im PED orientieren sich die Kristallite so, daß die Kettenachse der Moleküle (c-Achse) bevorzugt in Verstreckrichtung liegt, während senkrecht dazu keine Vorzugsorientierungen auftreten. Abb. 3.3 soll diese Vorzugsorientierung der Kristallite veranschaulichen. Wie in Abb. 3.4 gezeigt wird, konzentriert sich

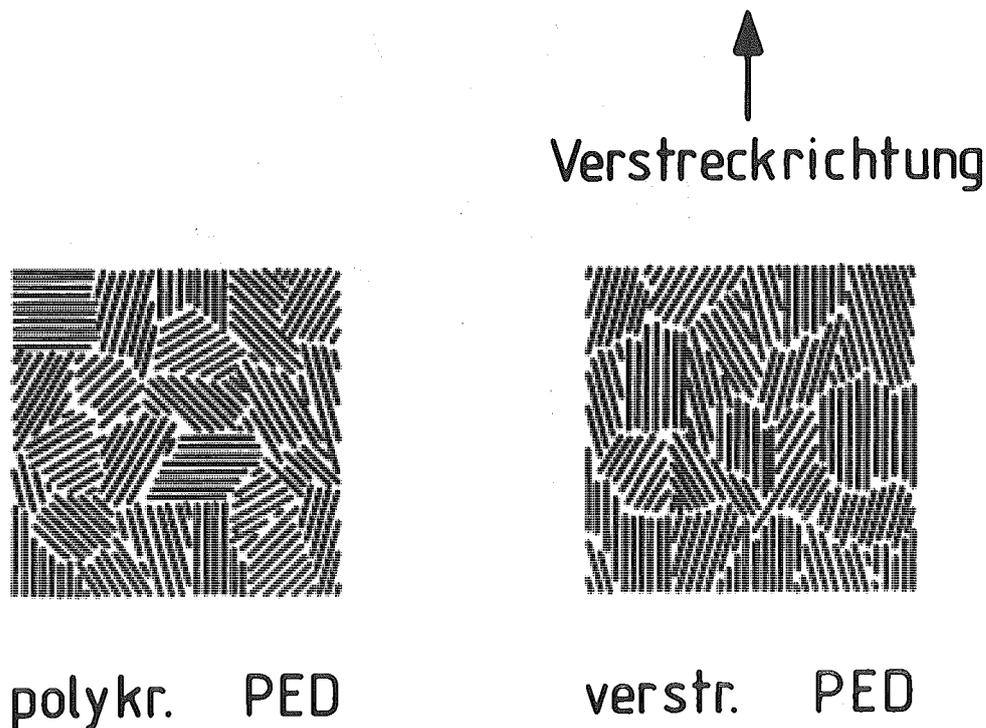


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Orientierungsverteilung der Kristallite in polykristallinem PED und verstrecktem PED.

dadurch die Intensität in Ringen im  $\underline{k}$ -Raum, wenn man annimmt, daß die Orientierung der c-Achsen vollständig ist. Die Liniendichte der Intensität ist für Reflexe (hkl) mit  $l \neq 0$  um einen Faktor  $1/\sin \vartheta_{hkl}$  ( $\vartheta_{hkl}$  = Winkel zwischen c-Achse und  $\underline{G}_{hkl}$ ) erhöht, da der Ringumfang für diese Ringe um den Wert  $\sin \vartheta_{hkl}$  gegenüber Reflexen mit  $l = 0$  vermindert ist. Als Schnitte mit der Ewald-Kugel erhält man in diesem Fall Punkte im  $\underline{k}$ -Raum. Sind die c-Achsen nicht vollständig orientiert, ergeben sich als Schnitte mit der Ewald-Kugel Ringsegmente.

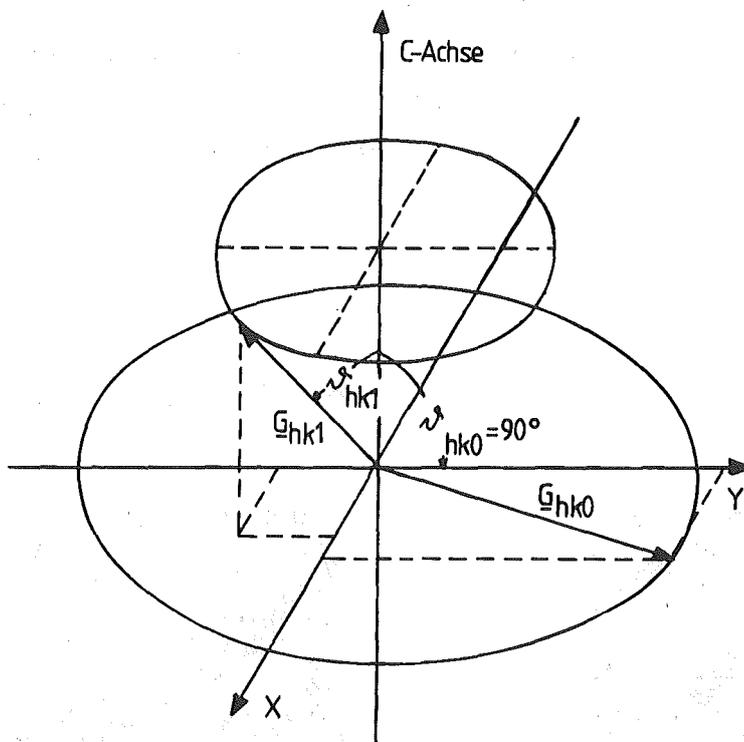
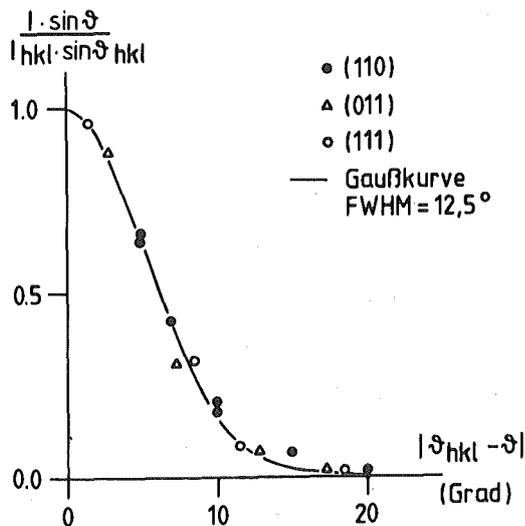


Abb. 3.4: Darstellung der Intensitätsverteilung im  $k$ -Raum für den Fall vollständig orientierter  $c$ -Achsen der PED-Kristallite.

Die Textur von verstrecktem PED kann man durch Variation des Winkels  $\psi^s$  bei konstantem  $Q$  ( $Q = |\underline{G}|$ ) ausmessen. Abb. 3.5 zeigt die aus drei Reflexen bestimmte Verteilungsfunktion  $f(\psi^s, \psi^s_G)$  (siehe Kapitel 2.1.4). Da das Spektrometer ein konstantes Ober-

Abb. 3.5: Vergleich gemessener Intensitätswerte von drei starken Reflexen in Abhängigkeit vom Probenwinkel  $\psi^s$  mit einer Gaußkurve.



flächenelement im reziproken Raum erfaßt, hängt die Intensität von  $\nu^{\text{hkl}}$  ab. Dies wird durch die Multiplikation mit dem Sinus des  $\nu^{\text{hkl}}$ -Winkels berücksichtigt. Die Intensität ist bei dem Winkel  $\nu^{\text{hkl}}$ , den der Vektor  $\underline{G}_{\text{hkl}}$  im Einkristall mit der Kettenachse bildet, maximal, und fällt zu größeren und kleineren  $\nu^{\text{hkl}}$ -Werten ab. Dieser Verlauf kann sehr gut durch eine Gaußkurve mit der Halbwertsbreite  $12.5^\circ$  beschrieben werden.

Die Überlegungen für die Verteilung der Reflexintensität können in analoger Weise für die Intensität der 1-Phononstreuung an verstrecktem PED gemacht werden. Da bei den beschriebenen Messungen der Phononen mit  $\nu = .45$  THz die Wellenvektoren bis zu  $.25$  AE lang sind, kann sich z.B. bei einem  $Q$  von  $2.5$  AE eine Abweichung von  $6^\circ$  vom Maximum der Intensitätsverteilung ergeben, die nicht mehr vernachlässigbar ist.

Betrachtet man nur ein Phonon  $\underline{q}$  und einen Reflex mit dem reziproken Vektor  $\underline{G}$ , so ist dessen Intensitätsverteilung bei  $\nu^{\underline{G+q}}$  maximal. Damit ergibt sich als Wichtungsfunktion in (2.27):

$$(3.1) \quad f(\nu, \nu^{\underline{G+q}}) = \exp\left(-\frac{2.773}{(12.5^\circ)^2} (\nu - \nu^{\underline{G+q}})^2\right)$$

Analog zur elastischen Streuung muß auch für die inelastische Streuung eine Leuchtdichtekorrektur

$$(3.2) \quad L = \frac{\sin \nu^{\text{hkl}}}{\sin \nu}$$

durchgeführt werden.

### 3.2 Apparatives

Die hier vorgestellten Messungen wurden im wesentlichen auf dem 3-Achsen Spektrometer SV4 im Forschungsreaktor DIDO der KFA Jülich ausgeführt\*. Abb. 3.6 zeigt den schematischen Aufbau eines 3-Achsen Spektrometers.

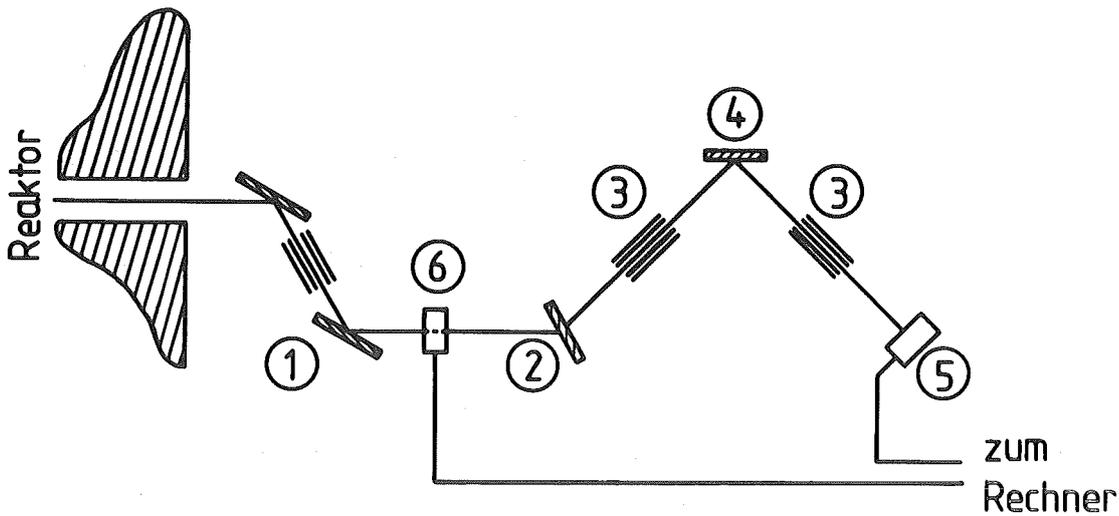


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des 3-Achsen Spektrometers SV4.

Ein Strahl von thermischen Neutronen fällt auf den Doppelmonochromator mit Kollimator (1), welcher die Einfallswellenlänge aussortiert. Nach der Streuung an der Probe (2) wird durch einen ersten Kollimator (3) eine Richtungsauswahl der gestreuten Strahlung vorgenommen. Die durchtretende Strahlung wird an einem

---

\* Mit der gleichen Probe wurden auch elastische Messungen am 2-Achsen Spektrometer in Grenoble von Herrn Stamm ausgeführt. Diese wurden mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie werden aber nur für die Untergrundbetrachtung und für die Texturbestimmung benutzt. Deshalb werden wir hierauf nicht eingehen.

Analysatorkristall (4) nach ihrer Energie selektiert, und nach Durchgang durch einen zweiten Kollimator (3) in einem Detektor (5) nachgewiesen. Dessen Signal wird einem Rechner zugeführt. Dieser übernimmt auch die gesamte Steuerung und Durchführung des Experimentes. Die Primärintensität wird in einem Monitorzähler (6) gemessen und ebenfalls im Rechner verarbeitet. Die Probe war, wie schon gesagt, in einem Probenhalter drehbar eingespannt, so daß der Winkel zwischen c-Achse und Streuvektor  $\underline{Q}$  einstellbar war.

Durch die Kollimatoren, den Monochromator und Analysator ist die Auflösungsfunktion des Spektrometers bestimmt. Diese hängt von  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  ab. Man kann die Auflösungsfunktion in den sechs Variablen (Komponenten von  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$ ) partiell integrieren / Cooper 1967, Grimm 1976 /. In unserem Fall hängen die Streufunktionen im wesentlichen nur von dem Betrag von  $\underline{Q}$  und von  $\nu$  ab. Die Auflösungsfunktion kann daher durch eine zweidimensionale Gaußfunktion in diesen Variablen beschrieben werden. Die Parameter werden in einem späteren Kapitel bestimmt.

## 4. Messungen und Ergebnisse

### 4.1 Übersicht

Die vorgestellten Messungen wurden ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt. Von einigen Ausnahmen abgesehen, wurde das Spektrometer so geführt, daß bei  $\psi = \text{const.}$  und bei  $\nu = \text{const.}$  nur  $Q$  (Betrag des Streuvektors) verändert wurde. Die Richtung von  $Q$  wurde festgehalten.

Abb. 4.1 zeigt eine Übersicht aller durchgeführten Messungen im reziproken Raum der Probe. An allen in Abb. 4.1 mit offenen Kreisen markierten Reflexen wurden Reflexprofile in  $Q$  bei  $\nu = 0$  aufge-

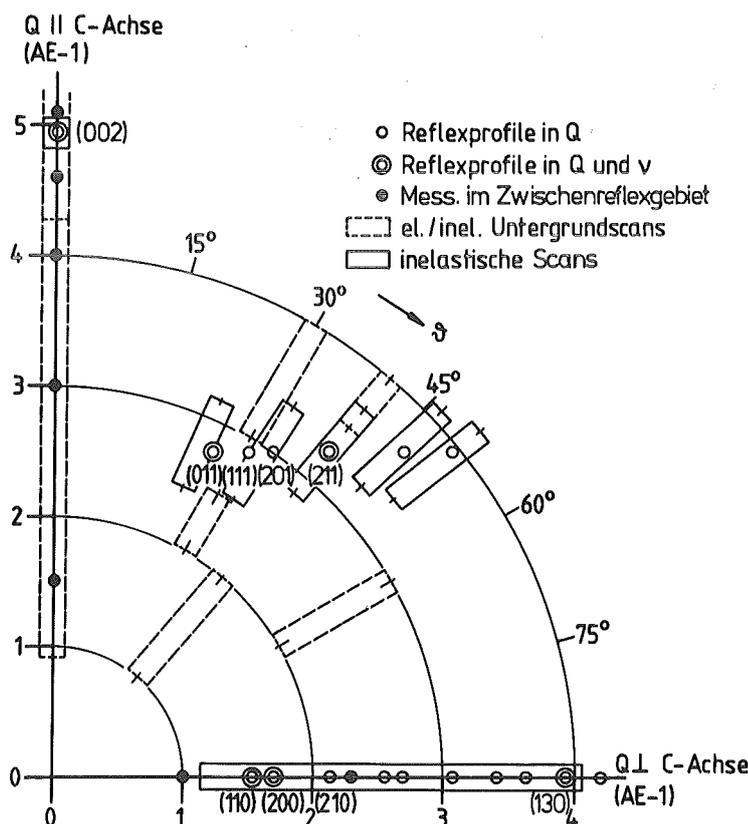


Abb. 4.1: Übersicht der an uniaxial-orientiertem PED durchgeführten Messungen der elastischen und inelastischen Neutronenstreuung.

nommen. Für einige stärkere Reflexe wurden auch um  $\pm .12$  THZ in  $\mathcal{V}$  verschobene Reflexprofile in  $Q$  ausgemessen (zweifache Kreise in Abb. 4.1). Für alle  $Q < 4.2$  AE-1 wurden die Messungen mit Neutronenwellenvektoren  $k_i = 2.512$  AE-1 bzw.  $k_i = 2.685$  AE-1 durchgeführt. Der (002)-Reflex bei 5 AE-1 konnte dagegen nur mit den Neutronenwellenvektoren  $k_i = 3.281$  AE-1 bzw.  $k_i = 3.415$  AE-1 ausgemessen werden.

Die kohärente inelastische Streuung wurde bei einem festgehaltenen Energieübertrag von  $\mathcal{V} = \pm .45$  THZ ausgemessen. Diese Energieüberträge wurden durch Kombination von Neutronenwellenvektoren mit Beträgen  $k_{i,f} = 2.512 / 2.685$  AE-1 eingestellt. Für  $Q > 4.2$  AE-1 wurde die Kombination  $k_{i,f} = 3.281 / 3.415$  AE-1 genommen. Diese inelastischen Scans sind in Abb. 4.1 durch Balken dargestellt.

Im allgemeinen tritt zusätzlich zur Streuung an den Reflexen eine diffuse und inkohärente Untergrundstreuung auf. Die diffuse Streuung rührt dabei von Gitterstörungen und von den amorphen Bereichen her, während die inkohärente Streuung auf Spin- und Isotopenfluktuationen zurückzuführen ist. Sowohl die diffuse, als auch die inkohärente Streuung haben einen elastischen und inelastischen Anteil, welche getrennt bei  $\mathcal{V} = 0, \pm .45$  THZ in den in Abb. 4.1 gestrichelt markierten Bereichen gemessen wurden. Dabei wurden die Bereiche so gewählt, daß die hohe Reflexstreuung bzw. 1-Phononstreuung durch die Textur der Probe stark vermindert war.

Für die Bestimmung der elastischen Konstanten aus den inelastischen Scans und den elastischen Reflexprofilen müssen die Messungen auf die Beiträge des Untergrundes korrigiert werden. Diese Untergrundkorrektur wird zunächst durchgeführt. Weiterhin müssen für den Vergleich der theoretischen Streufunktionen mit den experimentell gefundenen Streuprofilen die theoretischen Profile mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers gefaltet werden. Die Bestimmung der Parameter der Auflösungsfunktion ist in Kapitel 4.3 dargestellt.

## 4.2 Bestimmung des elastischen und inelastischen Untergrundes

Der elastische Untergrund unter den Reflexen wurde auf zwei Weisen ermittelt. Erstens durch Anpassung der Reflexprofile durch eine Gaußkurve und ein Polynom 2. Grades in  $Q$  für den Untergrund (siehe z.B. Abb. 4.12). Zweitens durch direkte Messungen in reflexfernen Bereichen in  $Q$  und  $\gamma'$  (gestrichelte Balken in Abb. 4.1). Abb. 4.2 zeigt diese Messung. Berücksichtigt man den möglichen verbleibenden Einfluß der elastischen Reflexstreuung, so erhält man den gestrichelt eingezeichneten Verlauf für diese

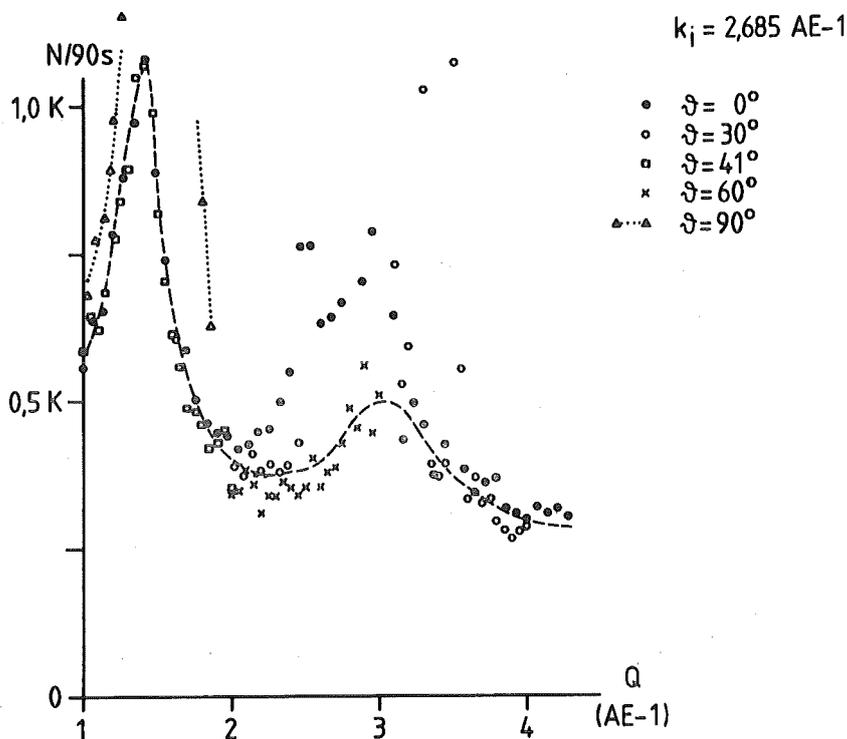


Abb. 4.2: Elastische Untergrundstreuung von uniaxial-orientiertem PED für verschiedene Probenwinkel  $\vartheta$ . Die gestrichelte Kurve ( --- ) kennzeichnet den winkelunabhängigen Untergrund ( $Q > 2 \text{ AE-1}$ ) nach Abzug der Reflexstreuung. Die punktierte Kurve (....) im Bereich  $Q < 2 \text{ AE-1}$  zeigt die Abhängigkeit der Streuung vom Probenwinkel in diesem Bereich.

elastische Untergrundstreuung.

Abb. 4.3.a und Abb. 4.3.b zeigen den Vergleich des mit diesen zwei unabhängigen Methoden bestimmten Untergrundes. Abb. 4.3.a

zeigt dies für Reflexe mit  $\psi = 90^\circ$ , während bei Abb. 4.3.b nur Reflexe mit  $\psi < 90^\circ$  berücksichtigt sind. Man erkennt für  $Q > 2 \text{ AE-1}$  eine sehr gute Übereinstimmung und rechtfertigt damit nachträglich die Annahme, daß der Untergrund zumindest für  $Q > 2 \text{ AE-1}$  von  $\psi$  unabhängig ist.

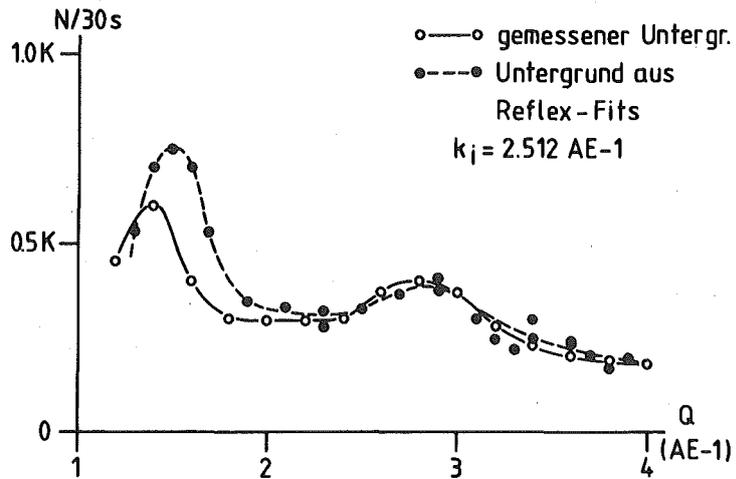


Abb. 4.3.a: Vergleich des gemessenen elastischen Untergrundes mit dem aus Reflexfits für  $\psi = 90^\circ$  erhaltenen Untergrund.

Problematischere Ver-

hältnisse liegen im Bereich  $Q < 2 \text{ AE-1}$  vor. Die Messung des Untergrundes für  $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 41^\circ$  stimmen zwar überein, weichen aber von der Messung für  $\psi = 90^\circ$  ab (siehe Abb. 4.2). Diese  $\psi$ -Abhängigkeit wird auch durch Abb. 4.3.a für  $Q < 2 \text{ AE-1}$  bestätigt. Daß die dort sichtbare Diskrepanz nicht auf eine schlechte Anpassung der Reflexe zurückzuführen ist, wird durch die Meß-

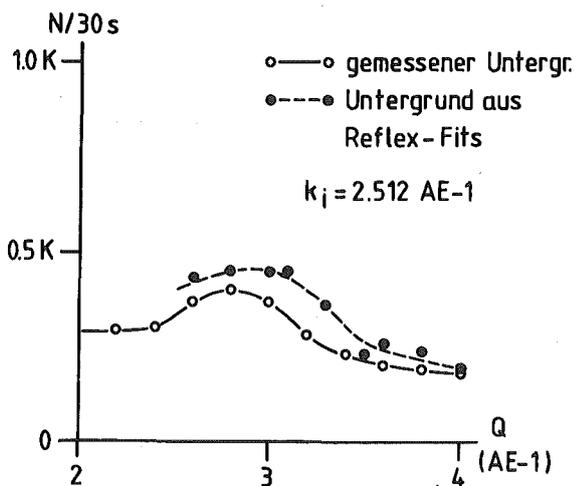


Abb. 4.3.b: Vergleich des gemessenen elastischen Untergrundes mit dem aus Reflexfits für  $\psi < 90^\circ$  erhaltenen Untergrund.

ungen auf einem 2-Achsen Spektrometer bestätigt. Hier wurde die elastische Streuung im Bereich  $1 - 2 \text{ AE-1}$  bei einer Reihe von  $\psi$ -Winkeln ausgemessen. Abb. 4.4 zeigt die Ergebnisse mit  $\psi$  als Parameter. Der starke Intensitätsanstieg bei  $1.6 \text{ AE-1}$  ist auf die Streuung des (110)- und (200)-Reflexes zurückzuführen. Hier wird deutlich, daß der Untergrund bei Verkleinerung des Winkels  $\psi$  nicht so schnell abfällt, wie die

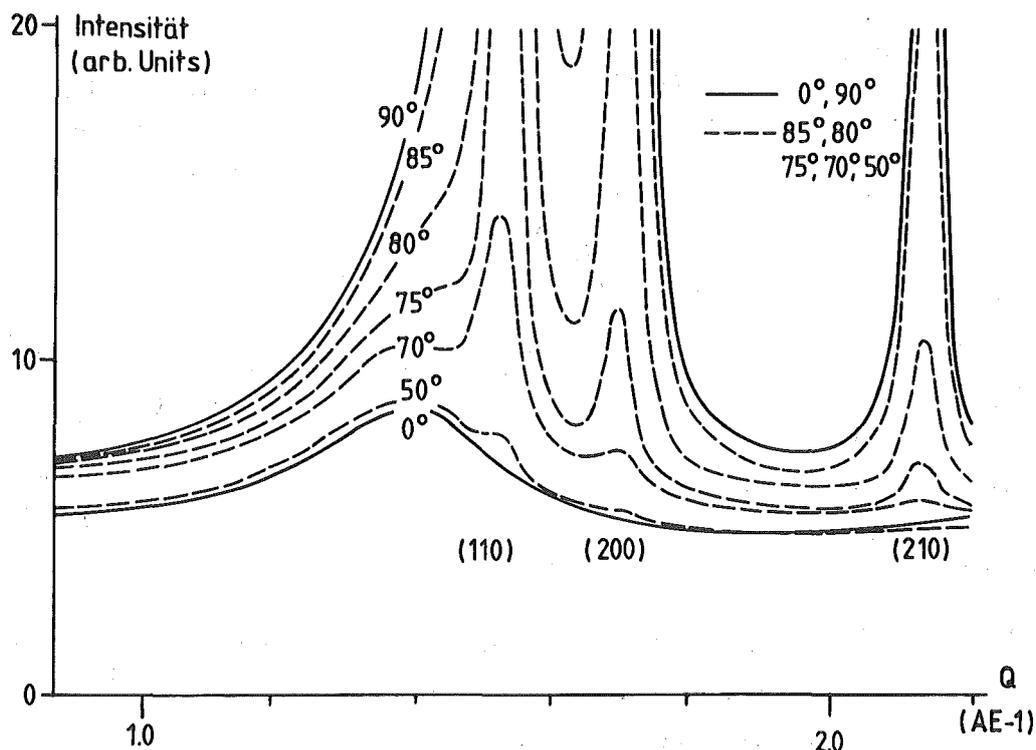


Abb. 4.4: Abhängigkeit der elastischen Streuung vom Probenwinkel  $\nu^g$  für  $Q < 2.2 \text{ AE-1}$ , gemessen auf einem 2-Achsen Spektrometer.

Reflexstreuung. Dieses Verhalten zeigt eine Vorzugsorientierung der nichtkristallinen Bereiche nach dem Verstrecken / Ovchinikov 1979 /, was zu einer  $\nu^g$ -Abhängigkeit des diffusen Untergrundes führen kann.

In Abb. 4.5 ist der Versuch dargestellt, den elastischen Untergrund zwischen 1 und 2 AE-1 in zwei Anteile zu zerlegen, einen  $\nu^g$ -unabhängigen, der linear mit Q variiert, und eine breite Intensitätsverteilung um 1.4 AE-1, welche den nicht-

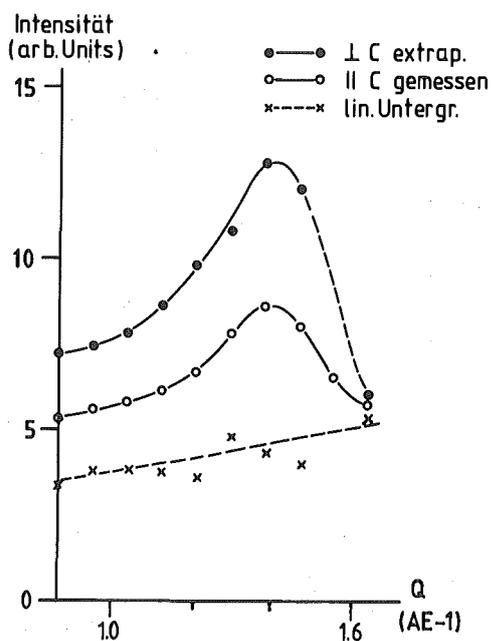


Abb. 4.5: Zerlegung des elastischen Untergrundes in einen linearen, probenwinkelunabhängigen Untergrund und einen  $\nu^g$ -abhängigen Untergrund.

kristallinen Bereichen zugeschrieben wird. Dieser zweite Anteil wird dann bei  $\psi = 90^\circ$  etwa doppelt so groß wie bei  $\psi = 0^\circ$ .

Zur inelastischen Streuung tragen nicht nur 1-Phononprozesse bei, sondern hier tritt analog zur elastischen Streuung ein inelastisch-diffuser und inelastisch-inkohärenter Untergrund auf. Dieser muß von der inelastischen Gesamtstreuung abgezogen werden.

Für die Scans mit  $\psi < 90^\circ$  kann dieser Untergrund direkt gemessen werden. Abb. 4.6 zeigt die Ergebnisse. Die gestrichelte Kurve

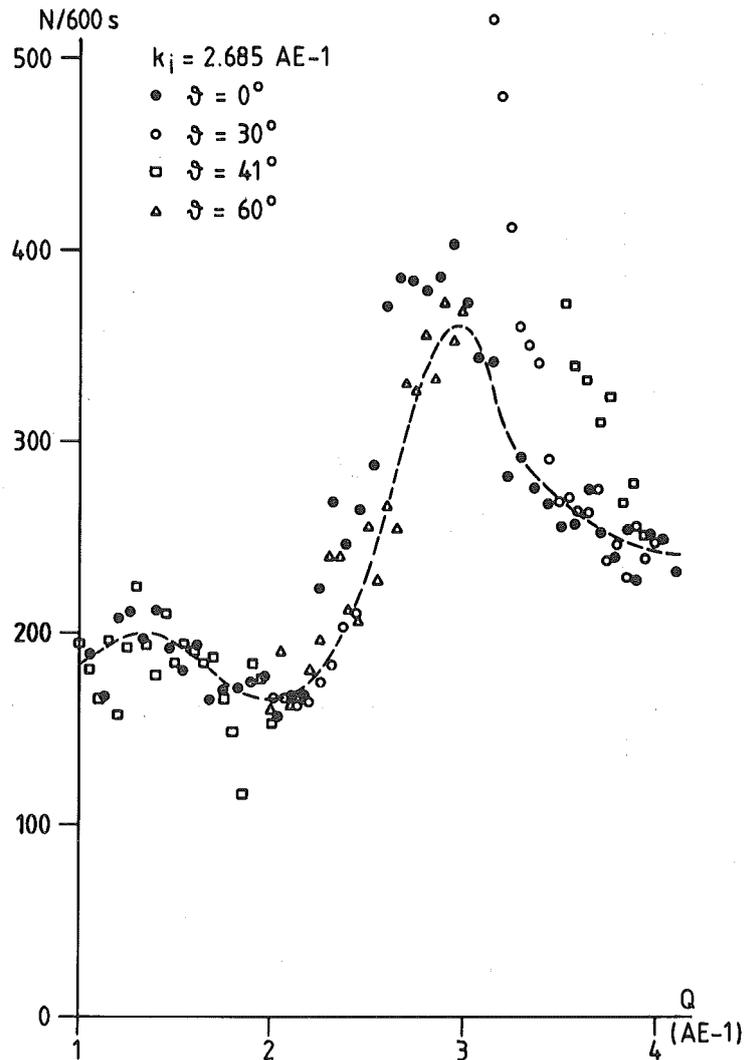


Abb. 4.6: Inelastische Untergrundstreuung ( $\nu = .45 \text{ THZ}$ ) von uniaxial-orientiertem PED für verschiedene Probenwinkel  $\psi$ . Die gestrichelte Kurve kennzeichnet den für die inelastischen Scans benutzten Untergrund für den Bereich  $Q > 2 \text{ AE-1}$ .

stellt den Mittelwert der Messungen dar, die die wahrscheinlich geringsten Restbeiträge von 1-Phononstreuung aufweisen.

Für inelastische Scans mit  $\psi = 90^\circ$  ist der Untergrund wegen der dichten Überlagerung der Reflexe nicht direkt meßbar. Man kann aber annehmen, daß sich der inelastische Untergrund analog dem elastischen verhält. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß der elastische Untergrund für  $Q > 2 \text{ AE-1}$  unabhängig von  $\psi$

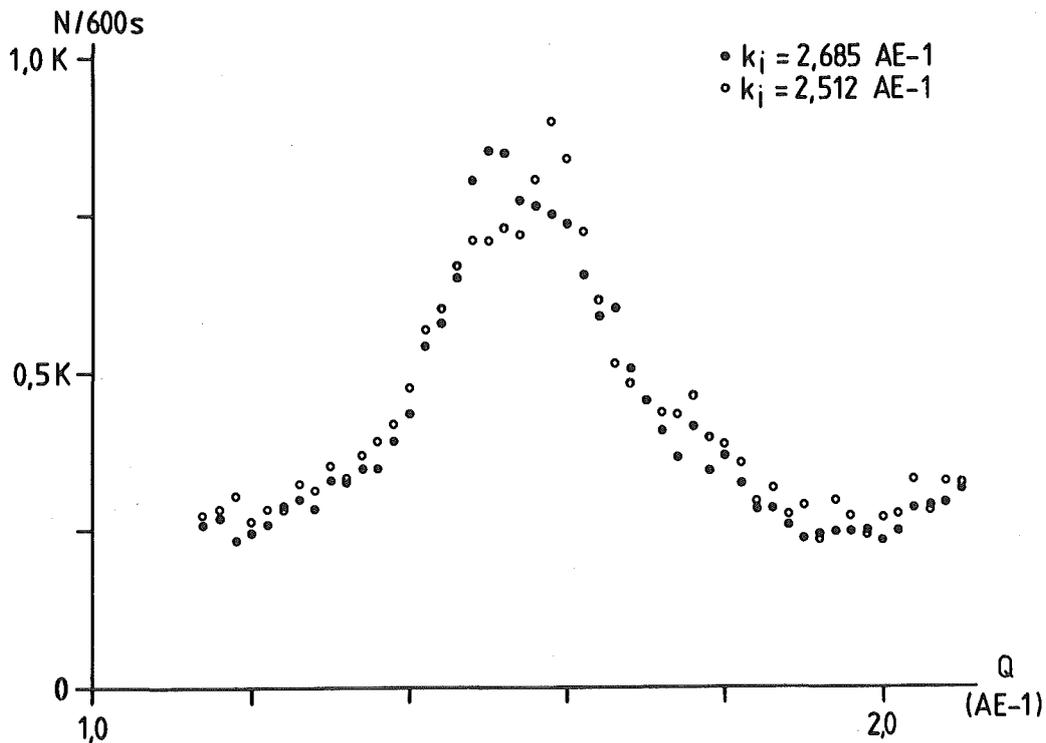


Abb. 4.7: Gemessene inelastische Scans in Energieverlust- ( $k_i = 2.685 \text{ AE-1}$ ;  $k_f = 2.512 \text{ AE-1}$ ) und Energiegewinnstreuung ( $k_i = 2.512 \text{ AE-1}$ ;  $k_f = 2.685 \text{ AE-1}$ ) für  $\psi = 90^\circ$ . Es tragen die Reflexe (110), (200) und (210) zur Intensität bei.

ist. Wir können annehmen, daß sich dies in den inelastischen Bereich übertragen läßt, so daß für  $Q > 2 \text{ AE-1}$  und  $\psi = 90^\circ$  der Untergrund dem für  $\psi < 90^\circ$  gemessenen gleichgesetzt wird.

Im Bereich  $Q < 2 \text{ AE-1}$  findet man für  $Q = 1.1 \text{ AE-1}$  und  $\psi = 90^\circ$  einen Untergrund von  $250 \text{ N/600s}$  (siehe Abb. 4.7), während man für  $\psi < 90^\circ$  nur einen Wert von etwa  $200 \text{ N/600s}$  erhält (siehe Abb. 4.6). Dies weist auf eine ähnliche  $\psi$ -Abhängigkeit des inelastischen Untergrundes hin, wie sie beim elastischen Untergrund beobachtet wurde. Um hier zu einem Ergebnis zu kommen, nimmt man für den inelastischen Untergrund eine ähnliche Aufteilung vor wie für den elastischen Untergrund. Zerlegt man den Untergrund in einen winkelunabhängigen Anteil und einen für  $\psi = 90^\circ$  um den Faktor 2 gegenüber  $\psi = 0^\circ$  größeren winkelabhängigen Anteil, so erhält man den in Abb. 4.8 gestrichelt dargestellten Verlauf. Die Unsicherheit dieser Untergrundbestimmung

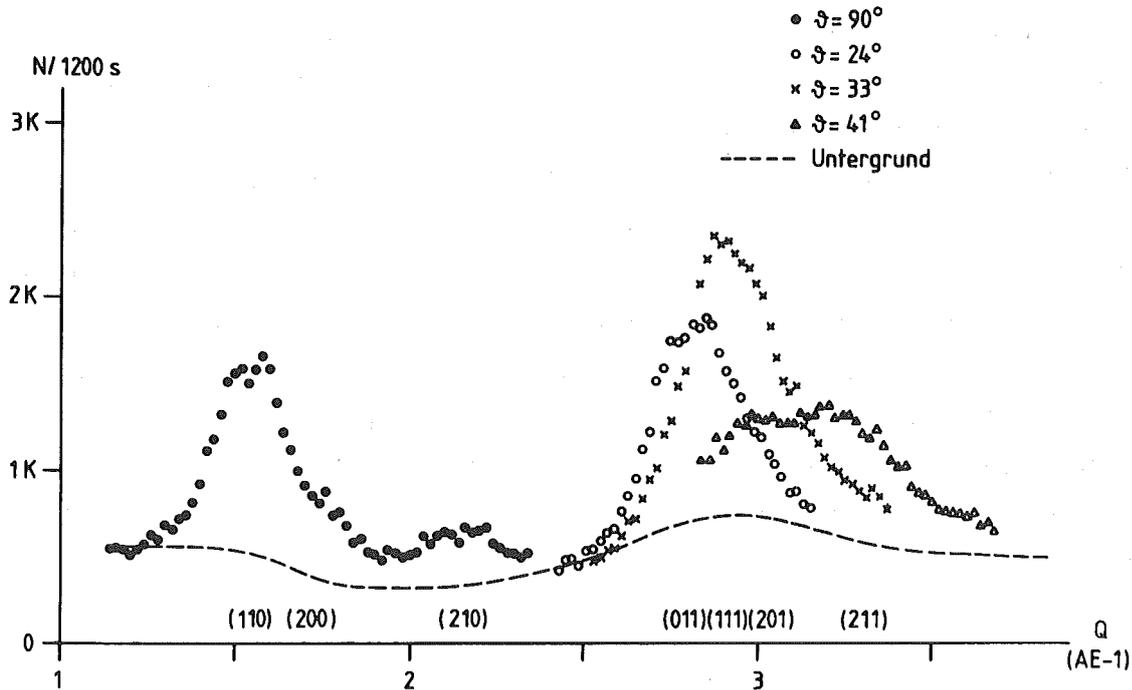
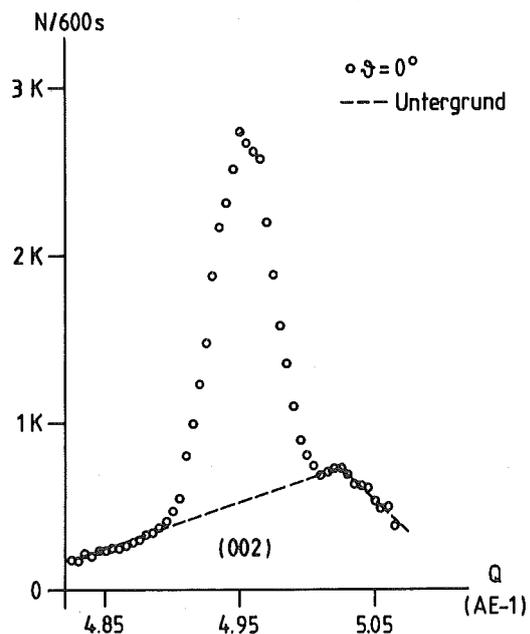


Abb. 4.8: Gemessene inelastische Scans (Energieverlust- plus Energiegewinnstreuung) für uniaxial-orientiertes PED mit der  $k_{i,f}$ -Kombination 2.685/2.512 AE-1 bei verschiedenen Probenwinkeln  $\vartheta$ . Der gestrichelt eingezeichnete Untergrund ist im Bereich  $Q < 2$  AE-1 bzgl. der  $\vartheta$ -Abhängigkeit korrigiert.

hat einen Einfluß auf die Ergebnisse. Dies wird aber bei der Bewertung der Aussagen berücksichtigt werden.

Neben dem inelastischen Untergrund gibt es noch die elastischen Beimischungen. Wir verstehen darunter das Auftreten einer geringen, auf einen schmalen Bereich in  $Q$  konzentrierten Streuung, bei

Abb. 4.9: Summe der gemessenen inelastischen Scans am (002)-Reflex.



Beleuchtung des Analysators mit der starken Intensität der Reflexe. In diesen Fällen wird, trotz der Einstellung des Analysators auf inelastische Streuung, ein geringer Beitrag der elastischen Bragg-Streuung in den Detektor gestreut. Die Größe der Beimischungen wurde aus den inelastischen Scans um den (110)-Reflex, wo sich dieser Effekt wegen der hohen Reflexstärke am deutlichsten zeigt (siehe Abb. 4.7), aus dem Vergleich der Maxima der inelastischen Scans zu  $1.3 \times 10^{-4}$  bzw.  $4 \times 10^{-4}$  Neutronen pro Sekunde und Reflexstärke bei  $k_i = 2.685 \text{ AE}^{-1}$  bzw.  $k_i = 2.512 \text{ AE}^{-1}$  abgeschätzt. Mit diesen Werten wurden für die starken Reflexe, wo die Stärke der elastischen Beimischungen überhaupt nur eine Rolle spielt (für alle Reflexe mit Intensitäten größer 130 N/s), für die inelastischen Scans die Beimischungen berechnet.

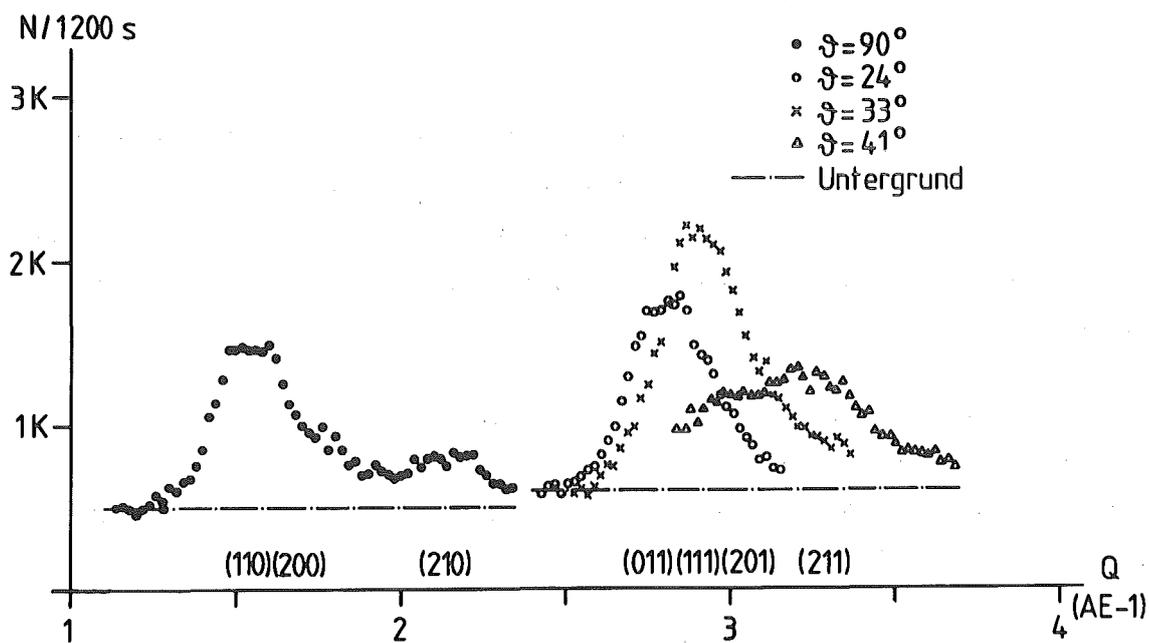


Abb. 4.10: Aufbereitete inelastische Scans für eine Auswahl von Reflexen von uniaxial-orientiertem PED mit der  $k_{i,f}$ -Kombination 2.685/2.512 AE-1. Der gemittelte Untergrund ist zur Verdeutlichung der 1-Phononstreuung eingezeichnet.

Der inelastische Untergrund und die elastischen Beimischungen wurden von den inelastischen Scans abgezogen. Abb. 4.8 zeigt

gemessene, aufaddierte inelastische Scans für eine Auswahl von Probenwinkeln bei einer  $k_{i,f}$ -Kombination von 2.685/2.512 AE-1. Abbildung 4.10 zeigt dieselben Scans nach der Untergrundkorrektur, wobei anschließend ein gemittelter Untergrund wieder aufaddiert wurde.

Abb. 4.9 zeigt inelastische Scans am (002)-Reflex, die mit einer  $k_{i,f}$ -Kombination von 3.281/3.415 AE-1 gemessen wurden. Hier ergibt sich der Untergrund wegen der geringen Breite dieser Scans durch lineare Extrapolation der Endpunkte.

### 4.3 Bestimmung des Auflösungsellipsoides

Die Auflösungsfunktion hat die Form:

$$(4.1) \quad R(Q-Q', \nu - \nu') = R(0,0) \exp(-\underline{X}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{X})$$

$R(0,0)$  = Spektrometerkonstante

Die Größen  $\underline{X}^*$  und  $\underline{A}$  sind in den Beziehungen (4.2.a) und (4.2.b) dargestellt.

$$(4.2.a) \quad \underline{X} = \begin{pmatrix} Q - Q' \\ \nu - \nu' \end{pmatrix}$$

$$(4.2.b) \quad \underline{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{pmatrix}$$

Die Linien gleicher Funktionswerte dieser Funktion (z.B. die Linie  $R(Q-Q', \nu - \nu') = 1/2 R(0,0)$ ) kann man in der  $Q-\nu$ -Ebene durch eine geneigte Ellipse darstellen (Abb. 4.11). Die Lage und Form dieser Ellipse ist durch drei Parameter  $A_{11}$ ,  $A_{22}$  und  $A_{12}$  bestimmt.  $A_{11}$  und  $A_{22}$  hängen mit den Achsenabschnitten der  $Q$ - bzw.  $\nu$ -Achse zusammen.  $A_{12}$  ist proportional dem Tangens des Neigungswinkels  $\alpha$  der Ellipse.

Bei Ausmessung von Schnitten dieser Auflösungsfunktion durch Reflexprofile liefern Schnitte mit  $\nu = \text{const.}$  Gaußkurven, deren Halbwertsbreite (FWHM) mit  $A_{11}$  zusammenhängt.

$$(4.3) \quad \text{FWHM}(Q) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{A_{11}(Q)}}$$

Abb. 4.12 zeigt als Beispiel die Anpassung des (110)- und (200)-Reflexes. Für eine Reihe von starken Reflexen war es notwendig, für eine gute Anpassung zwei Gaußfunktionen zu verwenden. Die Ursachen hierfür sind vermutlich Gitterparametervariationen in der

---

\* T = Transposition

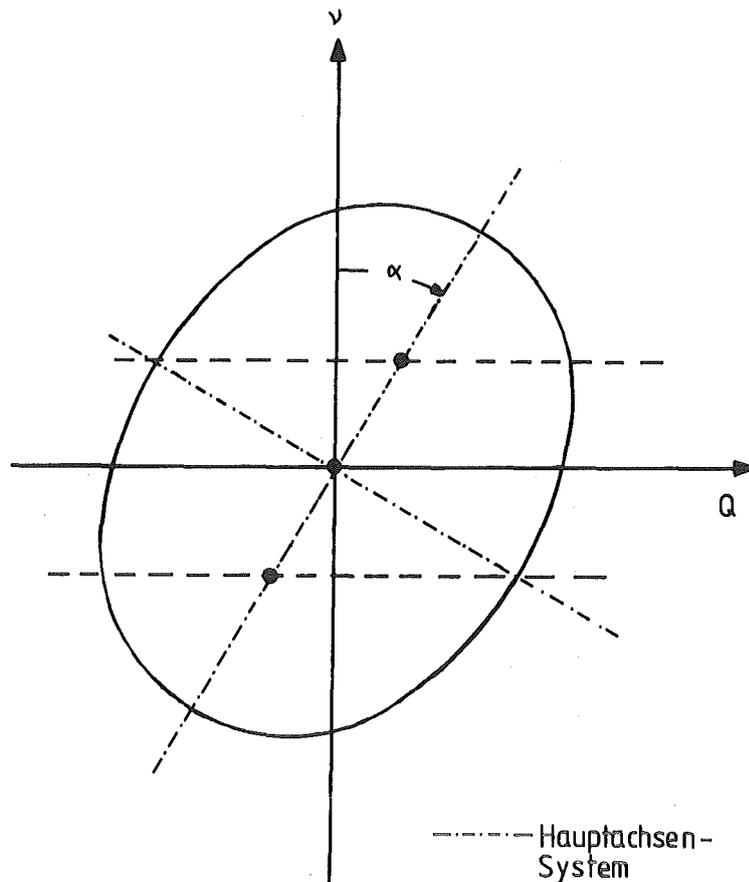


Abb. 4.11: Darstellung der Auflösungsfunktion durch eine Ellipse in der  $Q$ - $v$ -Ebene.

Probe. Da die inelastische Streuung in gleicher Weise verbreitert wird wie die elastische, ist eine Trennung von instrumentellen Beiträgen und Beiträgen der Probe zur Auflösung nicht notwendig. Die aus den Reflexprofilen bestimmten Lagen, Intensitäten und die aus dem zentralen Profil bei  $v = 0$  THZ bestimmten Elemente  $A_{11}$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt (die Tabelle 2 befindet sich auf Seite 53).

Für Schnitte mit  $v \neq 0$  THZ (in unserem Fall  $v = \pm .12$  THZ) sind die Maxima dieser Gaußkurven gegenüber der zentralen Gaußkurve mit  $v = 0$  THZ verschoben (volle Kreise in Abb. 4.11). Aus der Maximaverschiebung  $\Delta Q_0$  kann  $A_{12}$  bestimmt werden, gemäß:

$$(4.4) \quad A_{12} = A_{11} \tan \alpha = A_{11} \frac{\Delta Q_0}{\nu}$$

Die Abbildungen 4.13.a bis 4.13.c zeigen Beispiele für Reflexprofile im Fall des (110)-Reflexes. Die Maxima  $Q_0$  der Profile

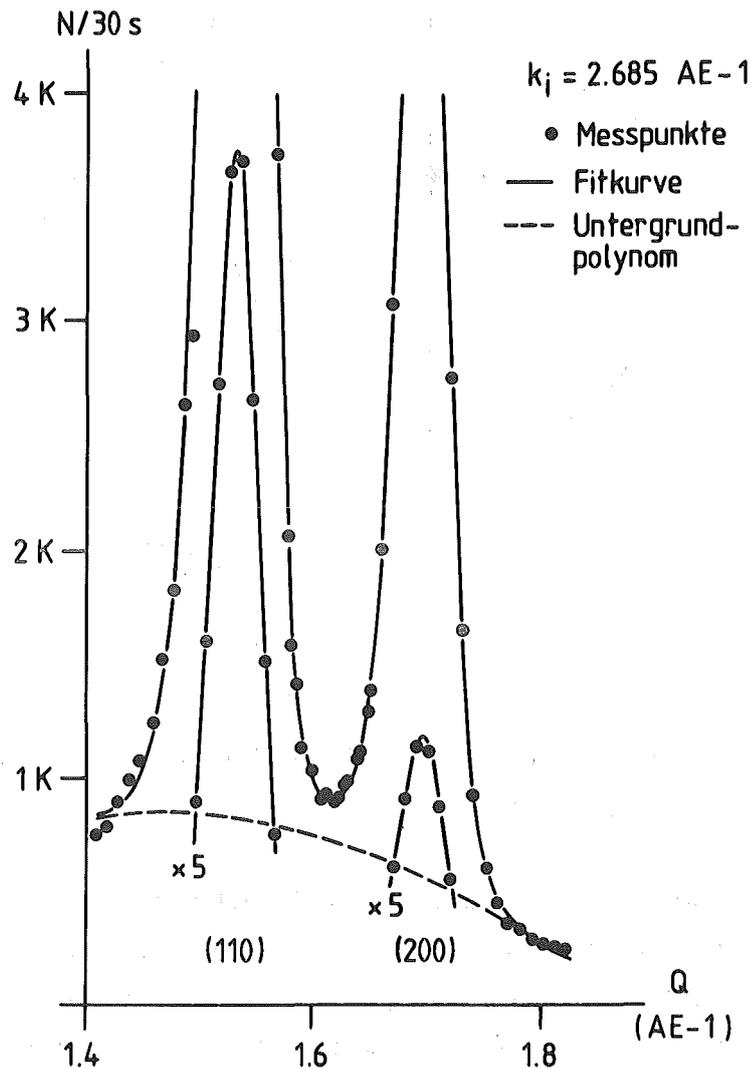
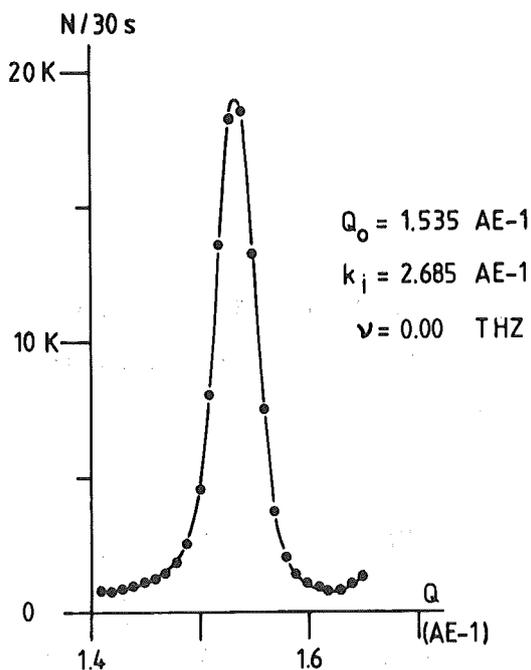


Abb. 4.12: Vergleich der gemessenen elastischen Streuung des (110)- und (200)-Reflexes mit der durch je zwei Gaußkurven berechneten Streuung. Der Untergrund ist durch ein Polynom 2.Grades berücksichtigt.

variieren deutlich für verschiedene Werte von  $\nu$ . Die auf diese Weise erhaltenen Werte von  $A_{12}$  sind ebenfalls in Tabelle 2 dar-

Abb. 4.13.a-c: Reflexprofile in  $Q$ , aufgenommen am (110)-Reflex, bei verschiedenen Energieüberträgen .



gestellt.

Aus der Höhe der in  $\nu$  verschobenen Reflexprofile kann man prinzipiell das Element  $A_{22}$  bestimmen. Einfacher ist es jedoch, dieses Element aus den Messungen der diffusen und inkohärenten Streuung im Zwischenreflexgebiet zu bestimmen. Hierbei wurde  $Q$  konstant gehalten und  $\nu$  im Bereich  $\pm 0.6 \text{ THZ}$  variiert (volle Kreise in Abb. 4.1).

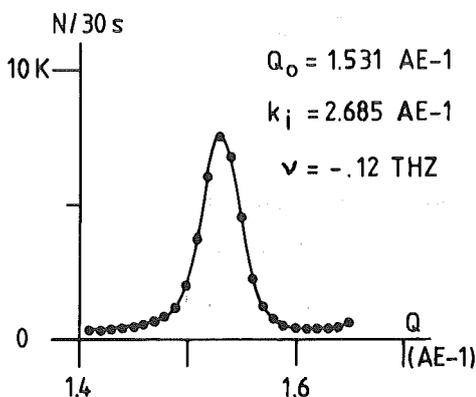
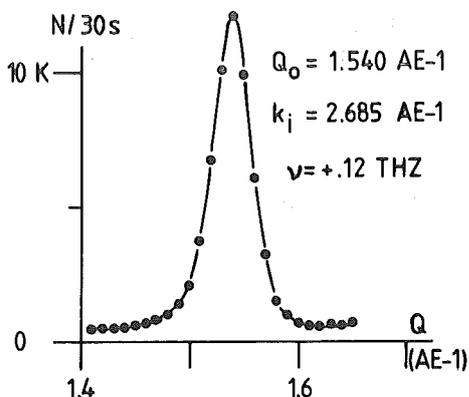


Abb. 4.13.b

Abb. 4.13.c

Die Abbildungen 4.14.a und 4.14.b zeigen zwei Beispiele für solche Messungen. Abb. 4.15 zeigt die Halbwertsbreite\* der gemessenen Profile im Zwischenreflexgebiet ( $Q = \text{const.}; \nu$  variabel). Man sieht deutlich, daß die Werte nur von  $k_i$  abhängen und nicht mehr von  $Q$ .  $A_{22}$  läßt sich bei Kenntnis von  $A_{11}$  und  $A_{12}$  aus der Halbwertsbreite

\* Tatsächlich aufgetragen ist die Standardabweichung.

berechnen. Der Zusammenhang ist ohne Beweis in (4.5) gegeben.

$$(4.5) \quad A_{22} = \frac{1}{2\sigma_v^2} + \frac{A_{12}^2}{A_{11}}$$

$\sigma_v$  = Standardabweichung

Die Werte für  $A_{22}$  sind in Tabelle 2 angegeben. Alle Werte in Tabelle 2 stellen Mittelwerte aus den für die zwei verschiedenen  $k_i$ -Werte durchgeführten Messungen für  $k_i$  dar.

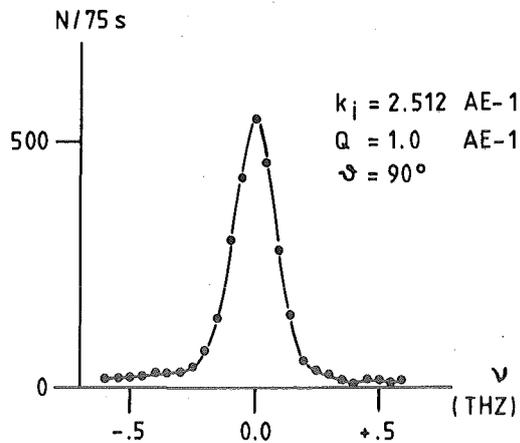
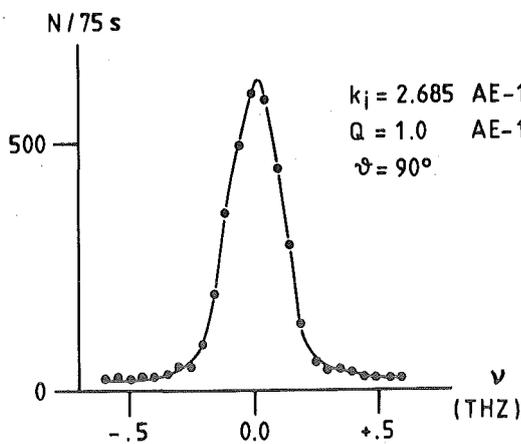


Abb. 4.14.a-b: Beispiele für Messungen im Zwischenreflexgebiet bei unterschiedlichen Neutronenwellenvektoren  $k_i$ .

Abb. 4.14.b

Abb. 4.15: Gemessene Energieauflösung  $\sigma_v$  (Standardabweichung) des Spektrometers.

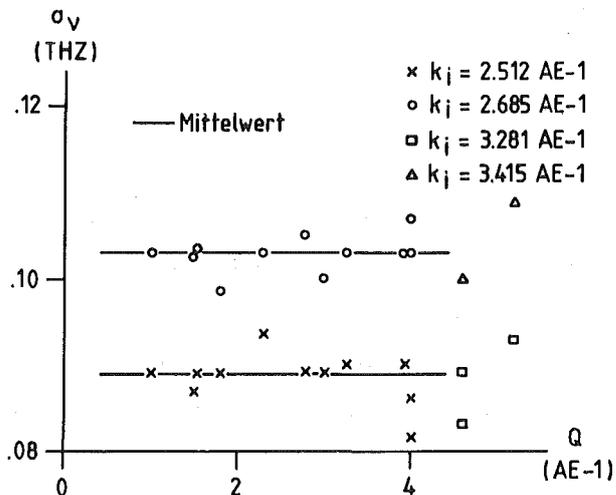


TABELLE 1: Miller-Indices, Reflexpositionen, Reflexintensitäten und Elemente der Auflösungsmatrix

(hkl)	Position (AE-1)	N/s	A <sub>11</sub> (AE-2)	A <sub>12</sub> (AE-1xTHZ-1)	A <sub>22</sub> (THZ-2)
110	1.535	490.8	1973.5	-71.1	56.2
	"	94.4	461.1	-16.6	54.3
200	1.700	128.5	1600.0	-48.0	54.5
	"	39.1	530.1	-15.9	55.0
210	2.128	36.9	1563.4	-48.5	55.1
	"	8.7	322.9	-10.0	53.4
020	2.558	15.5	1068.6	-31.0	54.4
120	2.695	14.5	1055.5	-29.6	54.4
011	2.790	246.7	1237.9	-37.1	54.2
	"	27.9	144.8	-4.3	53.6
111	2.914	200.0	1047.3	-28.3	54.2
201	3.004	134.1	674.0	-18.2	54.0
220	3.070	29.1	823.9	-21.4	54.2
211	3.266	84.6	888.7	-24.1	53.7
	"	13.9	236.3	-6.4	54.7
400	3.408	17.3	585.4	-14.6	54.1
320/410	3.630	7.0	477.0	-12.7	54.1
121	3.660	12.0	581.0	-13.9	53.5
130	3.933	23.1	469.5	-9.3	53.6
221	3.947	14.5	546.1	-12.0	53.5
230	4.200	3.1	448.6	-9.4	53.3
002	4.946	305.3	1379.0	-26.5	53.1

#### 4.4 Anpassung elastischer Konstanten an inelastische Scans

In Kapitel 2.1 wurde die Streufunktion für kohärente 1-Phononstreuung im langwelligen Limes berechnet. Diese gestattet es, ausgehend von einem Satz elastischer Konstanten, bei Berücksichtigung von Dispersionskorrekturen für den Fall des PED-Kristalles, inelastische Scans zu berechnen. Um diese Rechnungen mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, ist es notwendig, die Streufunktion mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers zu falten. Diese Faltung wird in einem zweiten Punkt erklärt. In einem dritten Punkt werden dann elastische Konstanten aus den inelastischen Scans bestimmt.

Zunächst sollen jedoch, in einem ersten Punkt, durch eine allgemeine Überlegung, die auf die Anpassung empfindlichen elastischen Konstanten bzw. deren Kombination herausgearbeitet werden.

##### 4.4.1 Reduktion der Parameter

Die starke elastische Anisotropie des PED-Kristalles, wie sie sich aus den Messungen bzw. Rechnungen ergibt, hat weitreichende Konsequenzen:

- (i)  $C_{13}$  und  $C_{23}$  haben praktisch keinen Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit und können deshalb nicht bestimmt werden. Für  $q_z = 0$  sieht man an der dynamischen Matrix (2.30) direkt, daß die entsprechenden Terme in der Matrix verschwinden. Für größere  $q_z$  andererseits dominiert der Diagonalterm  $C_{33}q_z^2$ , so daß die Matrix blockdiagonalisiert.
- (ii) Aus dieser Überlegung folgt ferner, daß für  $q_z \neq 0$  die Phononen aufspalten in einen Zweig, der in  $c$ -Richtung polarisiert ist, und dessen Schallgeschwindigkeit durch  $C_{33}$  bestimmt wird und damit sehr hoch ist. Die beiden verbleibenden Zweige sind dann in der  $ab$ -Ebene polarisiert. Wegen der Abhängigkeit der inelastischen Neutronenstreuung von  $c^{-3}$  ( $c$  Schallgeschwindigkeit) können für  $q_z \neq 0$  nur die ver-

bleibenden, in der ab-Ebene polarisierten Zweige, Beiträge liefern, d.h. also eine Aussage über  $C_{33}$  ist ebenfalls nicht möglich.

(iii) Am (002)-Reflex trägt nur eine schmale Scheibe von  $q$ -Richtungen senkrecht zu  $c$ , mit Polarisation in  $c$ -Richtung bei. Daraus resultiert das schmale Profil dieses Scans, da ein  $q$  senkrecht zu  $G$ , dessen Absolutwert  $G$  in erster Näherung nicht ändert und  $Q \approx /G/$  ist. Die Schallgeschwindigkeit der am (002)-Reflex beitragenden Phononen ist allein durch  $C_{44}$  und  $C_{55}$  bestimmt. Daher liefert die Anpassung dieses inelastischen Scans relativ sichere Aussagen über die Summe von  $C_{44}$  und  $C_{55}$ . Eine Aussage über die Anisotropie von  $C_{44}$  und  $C_{55}$  aus diesem Scan alleine ist nur mit einer größeren Ungenauigkeit zu machen. Bei allen anderen inelastischen Scans tragen alle Phononen mit einem durch ihre Schallgeschwindigkeit bestimmten Beitrag in wechselnder Stärke bei.

(iiii) In Analogie zum kubischen, wo eine transversale Schallgeschwindigkeit in (110)-Richtung durch den Schermodul  $C' = 1/2 (C_{11} - C_{12})$  bestimmt ist, hängen die transversalen Phononen in der ab-Ebene stark von der Differenz zwischen  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  und  $C_{12}$  ab. Wir definieren deshalb ein  $C'$  durch:

$$(4.6) \quad C' = 1/4 (C_{11} + C_{22} - 2C_{12})$$

Bei der Durchführung der Anpassung stellte sich heraus, daß sie im wesentlichen auf diese Kombination empfindlich ist, und daß die Wahl von  $C_{11}$  und  $C_{22}$  die Ergebnisse nur unwesentlich beeinflusst.

Man erhält also letztlich die vier Größen  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$  und  $C'$  als freie Parameter zur Anpassung der inelastischen Scans. Aus der Messung der longitudinalen Phononen in  $c$ -Richtung / Feldkamp 1968 /, sowie aus Ramanmessungen / Schaufele 1967 / und makroskopischen Messungen der elastischen Konstanten / Sakurada 1966 / ist der Wert von  $C_{33} \approx 300$  GPa gut bekannt. Für  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{11}$  und  $C_{22}$

wurden mehr oder minder willkürlich die theoretischen Ergebnisse übernommen (siehe Tabelle 1). Dabei wurde immer  $C_{11} = C_{22}$  und  $C_{13} = C_{23}$  gewählt.

#### 4.4.2 Berechnung der Zählraten aus der Streufunktion

Die Bestimmung der elastischen Konstanten erfolgt über einen Vergleich der gemessenen 1-Phononstreuung mit der theoretischen Streufunktion (2.27). Zu diesem Vergleich muß zunächst die Streufunktion mit der Auflösung (Formel (4.1)) gefaltet werden. Diese Faltung entspricht bei der 1-Phononstreuung im vorliegenden Fall im wesentlichen der Multiplikation der Streufunktion mit der integrierten Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers, denn obwohl die Streufunktion (2.27) sich aus Delta-Funktionen in  $Q = \underline{G} + \underline{q}$  zusammensetzt, ist sie doch als die Summe sehr vieler Einzelbeiträge mit verschiedenen Richtungen und Beträgen von  $\underline{q}$  eine verhältnismäßig breite Funktion in  $Q$ .

Zur Bestimmung der elastischen Konstanten braucht man also hauptsächlich das Integral der Auflösungsfunktion über  $Q$  und  $\nu$ . Weiterhin braucht man die Kenntnis aller Größen in der Streuformel. Bis auf den Strukturfaktor  $F(\underline{G})^2$  sind diese Größen entweder bekannt, wie die Temperatur oder die Dichte, oder aber aus den elastischen Konstanten ( evtl. mit Dispersionskorrekturen) zu berechnen. Es liegt nun nahe, das Produkt aus  $F(\underline{G})^2$  und der Auflösungsfunktion aus den elastischen Messungen des Reflexprofils bei dem jeweiligen  $\underline{G}$  zu entnehmen. Tatsächlich ergibt sich aus der Faltung der elastischen Streuformel (2.26) mit der Auflösungsfunktion (4.1) des Spektrometers gerade dieses gesuchte Produkt, so daß die benötigten Kalibrierungsfaktoren für die inelastischen Scans aus den integrierten Reflexintensitäten bestimmt werden können. Eine kleinere Schwierigkeit liegt noch darin, daß die Auflösungsfunktion (4.1) des Spektrometers und damit seine integrierte Nachweiswahrscheinlichkeit von  $k_i$  und  $k_f$  abhängt, so daß sie im Inelastischen etwas anders ist als im Elastischen. Aus diesem Grund wurden die inelastischen Scans jeweils zunächst im Energieverlust ( $k_i = k_1, k_f = k_2, k_1 > k_2$ ) und dann im Energiegewinn ( $k_i = k_2, k_f = k_1$ ) gemessen, die Summe gebildet und die zugehörigen integrierten Reflexintensitäten aus der Summe der Werte für  $k_1$  und  $k_2$  bestimmt.

### 4.4.3 Anpassung der inelastischen Scans

Ausgehend von den vorhergehenden Überlegungen können jetzt die vier Parameter  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$  und  $C'$  bestimmt werden. Hierzu wurde ein vorhandenes Fitprogramm verwendet, welches eine optimale Anpassung garantiert. Die Abbildungen 4.16.a bis 4.16.i zeigen alle gemessenen inelastischen Scans in aufbereiteter Form. Die Meßpunkte sind durch Kreise dargestellt. Die durchgezogenen Kurven werden mit den in Tabelle 3 (S. 62), Spalte 1, angegebenen Scherkonstanten berechnet.

Die Übereinstimmung mit den Meßdaten ist sehr gut. Stärkere Abweichungen treten bei  $\nu^{\lambda} = 90^{\circ}$  für  $1 < Q < 2$  AE-1 auf. Diese Abweichung ist aber verständlich, wenn man bedenkt, daß bei diesem Profil die Korrekturen für Untergrund und elastische Beimischungen besonders groß und unsicher waren. Weiterhin tragen hier extrem weiche Phononen stärker als bei den Scans  $\nu^{\lambda} < 90^{\circ}$  zur Intensität bei.

Die  $q$ -Vektoren dieser

Phononen reichen schon bis in die Mitte der Brillouin-Zone, so daß nicht berücksichtigte Abweichungen vom langwelligen Limes eine größere Rolle spielen können.

Bei Scans mit  $Q > 3$  AE-1 treten auch stärkere Abweichungen auf, die wahrscheinlich auf Unsicherheiten in der Bestimmung des Untergrundes zurückzuführen sind. Diese Scans wurden nicht zum Fit benutzt.

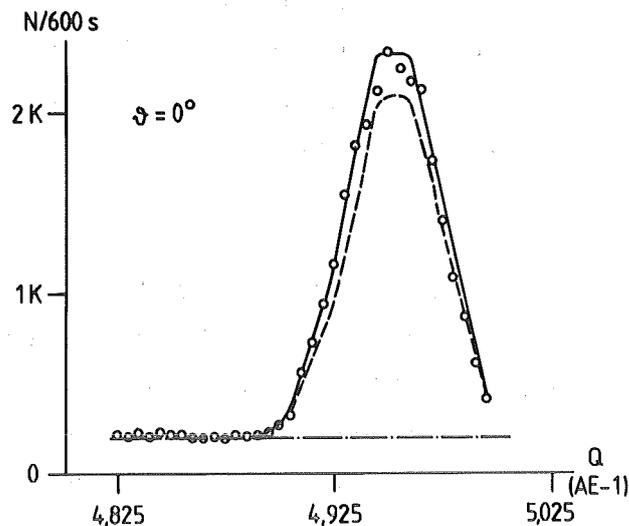


Abb. 4.16.a-i: Vergleich gemessener inelastischer Scans (o) mit den aus angepaßten elastischen Konstanten berechneten Streuprofilen (—). Die gestrichelten Kurven (---) zeigen die gittertheoretisch hergeleiteten Streuprofile. Es wurde ein gemittelter Untergrund (-.-.-) aufaddiert.

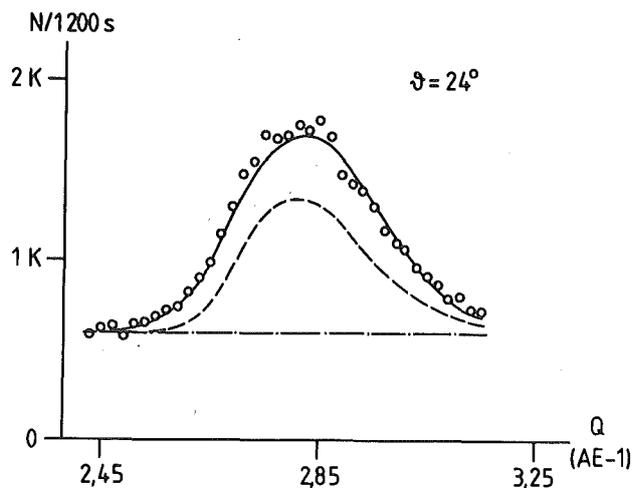


Abb. 4.16.b

höherer Intensität sicherlich ein Teil der 2-Phononstreuung im Untergrund berücksichtigt. Gerade hier dürfte aber die Stärke der Streuung nicht wesentlich mehr als 10 % betragen, so daß dadurch die wesentlichen Aussagen nicht eingeschränkt werden.

Die Fehler der bestimmten elastischen Scherkonstanten sind schwer abzuschätzen. Neben der Ungenauigkeit der integrierten elastischen Intensität geht noch die Unsicherheit in der Untergrundbestimmung in die Größe des Fehlers ein. Der Gesamtfehler dürfte zwischen 10 - 20 % liegen.

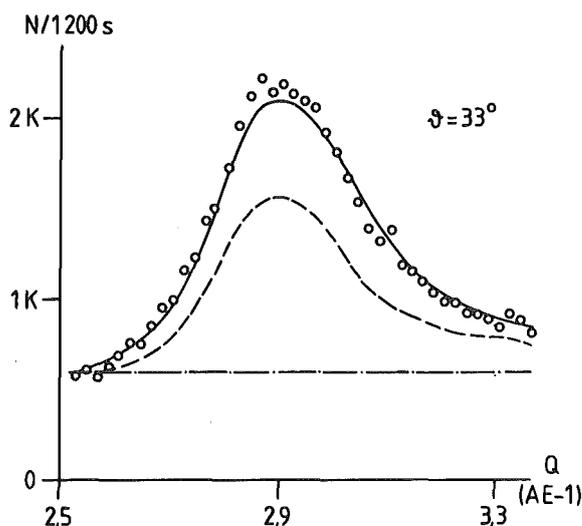


Abb. 4.16.c

Bei allen bisherigen Überlegungen wurde die inelastische 2-Phononstreuung nicht berücksichtigt. Da eine numerische Berechnung ihres Anteiles enorm aufwendig ist, soll der Einfluß nur qualitativ diskutiert werden. Die 2-Phononstreuung ist in  $Q$  weiter ausgedehnt als die 1-Phononstreuung. Deshalb ist besonders bei den Scans mit

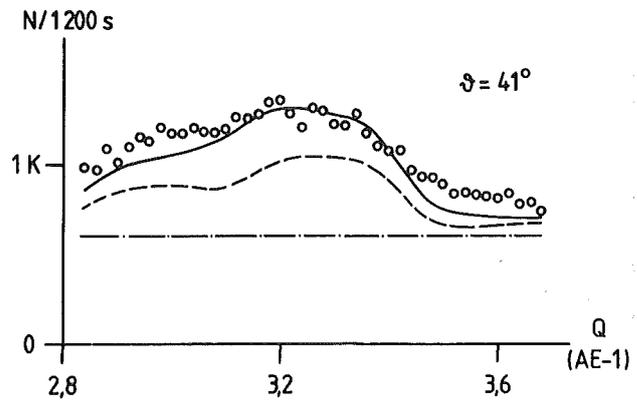


Abb. 4.16.d

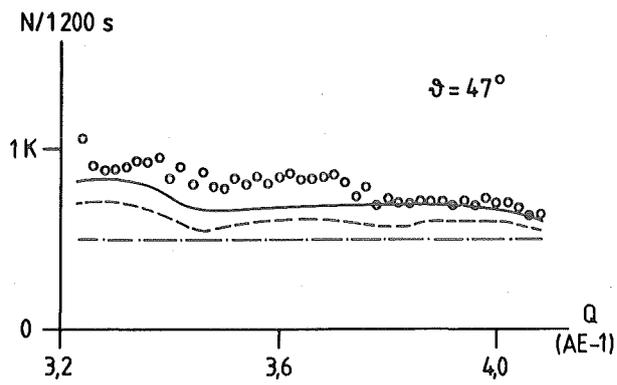


Abb. 4.16.e

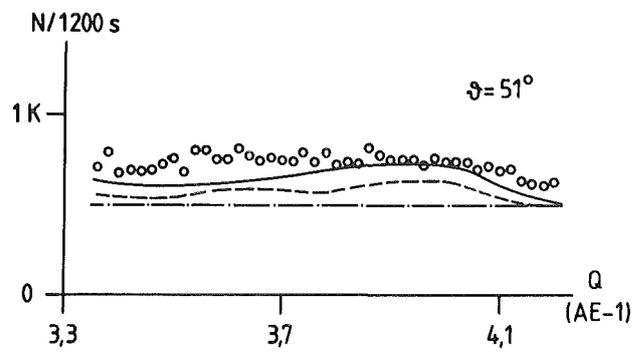


Abb. 4.16.f

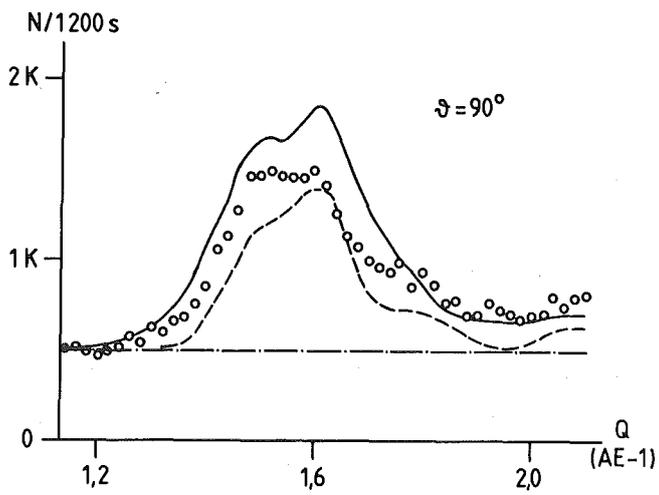


Abb. 4.16.g

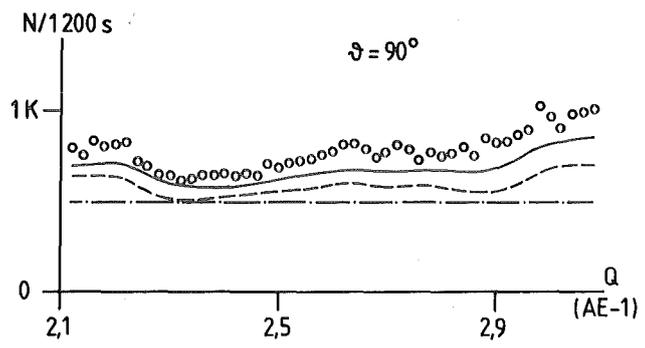


Abb. 4.16.h

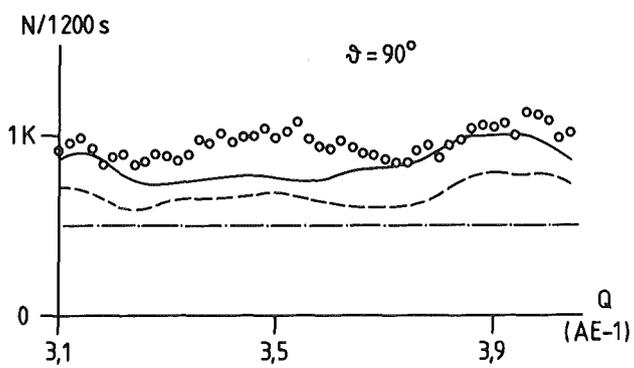


Abb. 4.16.i

## 5. Diskussion

In der Diskussion sollen die gemessenen elastischen Konstanten zunächst mit den Ergebnissen elastischer Messungen und dann mit der Theorie verglichen werden.

### 5.1 Vergleich mit elastischen Messungen

Die früheren Messungen wurden zunächst an Polykristallen durchgeführt / Zusammenstellung bei Odajima 1966 /. Die Messungen wurden auf 100 % Kristallinität extrapoliert, um den Anteil der amorphen Bereiche zu eliminieren. Eine weitere experimentelle Schwierigkeit war die Vermeidung von zeitabhängigen viskoelastischen und Relaxationsdehnungen.

An einem Polykristall können nur zwei elastische Konstanten, z.B. Schubmodul  $G$  und Kompressionsmodul  $B$  bestimmt werden. Die Ergebnisse sind  $G = 2.0$  GPa und  $B = 5.13$  GPa.

TABELLE 3: Vergleich der in dieser Arbeit experimentell bestimmten Scherkonstanten mit anderen experimentellen Ergebnissen und mit theoretischen Werten.

$C_{ij}$	Fit	1	2	3	4	5	6
$C_{44}$	$2.1_{\pm .3}$	3.32	2.83	2.93	3.19	-	-
$C_{55}$	$2.2_{\pm .3}$	1.77	.78	.88	1.62	-	-
$C_{66}$	$1.46_{\pm .25}$	3.60	2.06	2.97	3.62	-	1.63/1.15
$C'$	$.87_{\pm .25}$	1.81	2.80	2.82	2.84	1.10	1.04/ .83

1 Eigene theoretische Rechnungen (Kapitel 2)

2 Odajima 1966 (Set I)

- 3 Odajima 1966 (Set III)
- 4 Tashiro 1978
- 5 Kobayashi (1) 1979
- 6 Berechnet aus Zusammenstellung der Elastizitätsmodule in Odajima 1966.

Für einen Vergleich mit unseren elastischen Einkristall-Konstanten muß eine geeignete Mittelung durchgeführt werden. Die zwei Extremfälle sind das Reuss'sche Mittel (Mittelung der elastischen Koeffizienten) und das Voigt'sche Mittel (Mittelung über die elastischen Konstanten). Das Reuss'sche bzw. Voigt'sche Mittel ergibt sich, wenn die Spannung bzw. die Dehnung in der Probe als homogen angenommen werden. Für das stark anisotrope PE werden bei Voigt'scher Mittelung Schubmodul und Kompressionsmodul praktisch durch  $C_{33}$  bestimmt und liegen weit über den experimentellen polykristallinen Werten / Odajima 1966 /. Deshalb wurde auch bereits in früheren Arbeiten stets das Reuss'sche Mittel herangezogen. Der aus unseren elastischen Konstanten nach den Angaben von Odajima / Odajima 1966 / berechnete Reuss'sche Mittelwert beträgt 1.79 GPa für den Schubmodul G. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Fehlergrenzen mit den anderen Werten von 2 GPa sehr gut.

Der Kompressionsmodul ist bei kleinem  $C'$  und hohem  $C_{33}$  durch die elastischen Konstanten  $C_{11}$  und  $C_{22}$  bestimmt, die in unserer Arbeit nicht ermittelt wurden. Deshalb können nur die von uns angenommenen Werte mit den experimentellen Werten verglichen werden. Es ergibt sich ein Kompressionsmodul von  $B = 8.1$  GPa, verglichen mit dem an Polykristallen bestimmten Wert von 5.13 GPa.

Auch an verstrecktem und damit uniaxial-orientiertem PE wurden elastische Messungen durchgeführt / Zusammenstellung in Odajima 1966 /. Hierbei wurden die Gitterparameteränderungen bei Anlegen elastischer Spannungen in c-Richtung und senkrecht dazu bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß auch in diesem Fall die Spannung

an der Probe homogen verteilt ist, können  $S_{11}^*$ ,  $S_{22}$  und  $S_{33}$  und die Kombination  $2S_{12} + S_{66}$  bestimmt werden. Innerhalb der Meßgenauigkeit der verschiedenen unabhängigen Bestimmungen ergibt sich  $S_{11} = S_{22}$  und damit  $C_{11} = C_{22}$ , was nachträglich unsere Annahme rechtfertigt. Unter dieser Annahme lassen sich  $C_{66}$  und  $C'$  aus den experimentellen Werten der Elastizitätsmodule / z.B. Sakurada 1966 / bestimmen. Es wurden zwei Fälle unterschieden. Zunächst wurde angenommen, daß  $C_{11} = B$  ist. Dies stellt eine untere Schranke für  $C_{11}$  dar. Damit ergibt sich umgekehrt eine obere Schranke für  $C_{66}$  und  $C'$ . Der zweite Fall war, daß  $C_{11}$  sehr groß gegen  $C_{66}$  und  $C'$  ist ( $C_{11}$  etwa größer als 10 GPa). In diesem Fall ergibt sich eine untere Schranke für  $C_{66}$  und  $C'$ . In der letzten Spalte (6) von Tabelle 3 sind die jeweiligen Werte für  $C_{66}$  und  $C'$  angegeben. Die mit Neutronenstreuung ermittelten Werte liegen zwischen diesen Grenzfällen, so daß auch hier die Übereinstimmung sehr gut ist.

Zusätzlich wurde von Sakurada / Sakurada 1966 /  $C_{33}$  zu 240 GPa bestimmt, was relativ gut mit den aus Phononen- und Ramanmessungen bestimmten Wert von 300 GPa übereinstimmt / Zusammenstellung in Tashiro 1978 /.

---

\* Die elastischen Koeffizienten  $S_{ij}$  sind die Elemente der zur Matrix der elastischen Konstanten inversen Matrix.

## 5.2 Vergleich mit theoretischen Rechnungen

Theoretische Rechnungen zur Bestimmung der elastischen Konstanten von Polyäthylen wurden von einer Reihe von Autoren durchgeführt / Odajima 1966, Tashiro 1978, Kobayashi (1) 1979 /. Tabelle 3 zeigt einen Vergleich mit den experimentell bestimmten Scherkonstanten  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$  und  $C'$  (Definition in Gleichung (4.6)). Der Vergleich wird dadurch erschwert, daß die Ergebnisse der verschiedenen theoretischen Rechnungen zum Teil recht erheblich voneinander abweichen.

Die experimentell gefundenen Werte für  $C_{44}$  und  $C_{55}$  stimmen in der Größenordnung mit den theoretischen Werten überein. Sie zeigen allerdings nicht die Anisotropie, welche die Theorien übereinstimmend voraussagen.

Die experimentellen Werte für  $C_{66}$  und  $C'$  sind deutlich kleiner als die theoretisch vorhergesagten Werte, d.h., die Scherkonstanten in der ab-Ebene sind weicher als man nach den theoretischen Ansätzen erwarten würde. Eine Ausnahme bildet der theoretische Wert für  $C'$  von Kobayashi /Kobayashi (1) 1979 /, der auf ähnlichen Potentialansätzen beruht wie die anderen theoretischen Rechnungen, bei dem aber der Entropieanteil der isothermen elastischen Konstante berücksichtigt wurde.

Zusätzlich wurde für die eigenen gitterdynamischen Rechnungen (Spalte 2, Tabelle 3) die daraus zu erwartenden inelastischen Intensitäten bestimmt. Diese sind in den Abbildungen 4.16.a bis 4.16.i als gestrichelte Kurve dargestellt.

Für  $\gamma^0 = 0^\circ$  (Abb. 4.16.a) stimmt die berechnete Kurve recht gut mit den gemessenen Daten überein, aber bei allen anderen inelastischen Scans liegt sie erheblich unter den gemessenen Daten. Diese Abweichungen treten in ähnlicher Weise und für alle Sätze elastischer Konstanten, die in Tabelle 1 angegeben sind, auf.

Über die Ursache der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment kann nur spekuliert werden. Die Übereinstimmung zwischen mikroskopisch und makroskopisch gemessenen elastischen Scherkonstanten

machen es unwahrscheinlich, daß systematische Fehler des Experimentes die Abweichungen in befriedigender Weise erklären können. Auf der anderen Seite beschreiben die theoretischen Ansätze die optischen Schwingungen sowie die longitudinalen Phononen in der ab-Ebene recht gut / White 1977 /. Ihr Versagen bei der Bestimmung der Scherkonstanten hängt vielleicht damit zusammen, daß in diese Konstanten neben den für die longitudinalen Phononen maßgeblichen zweiten Ableitungen der interatomaren Potentiale die ersten Ableitungen entscheidend eingehen. Andererseits zeigt die Rechnung von Kobayashi / Kobayashi (1) 1979 /, die als einzigen Entropieterm explizit berücksichtigt, daß die starken anharmonischen Effekte eine wesentliche Rolle spielen. Ein weiterer Hinweis darauf sind die starken Änderungen der Gitterkonstanten mit der Temperatur / Kobayashi (1) 1979 / sowie die über den Debye-Waller Faktor gemessenen großen thermischen Auslenkungen der Atome / Mertes 1979 /.

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die elastischen Scherkonstanten von einkristallinem PE bestimmt. Frühere Versuche, diese Konstanten aus makroskopischen Messungen abzuleiten, konnten keine eindeutigen Aussagen liefern, da neben der kristallinen Phase immer amorphe Bereiche vorliegen und Relaxationseffekte nicht ausgeschlossen werden können. Im Gegensatz hierzu ermöglicht die an polykristallinen Metallen erprobte Methode der inelastischen Neutronenstreuung eindeutige Aussagen.

Für diese Messungen wurden deuterierte PE-Proben verwendet, in welchen durch Verstrecken eine Vorzugsorientierung der c-Achsen der orthorhombischen kristallinen Bereiche erzeugt wurde.

In der Nähe der Bragg-Reflexe wurde die Intensitätsverteilung der elastischen Streuung und der kohärenten 1-Phononstreuung für Phononen mit einer festen Energie von .45 THz ausgemessen.

Während sich im allgemeinen Fall die 1-Phononstreuung bei diesen Energieüberträgen im langwelligen Limes direkt durch die elastischen Konstanten ausdrücken läßt, waren bei PE aufgrund der Kettenstruktur und der weichen intermolekularen Kräfte Dispersionskorrekturen notwendig. Diese konnten aus einer einfachen gitterdynamischen Betrachtung abgeleitet werden. Ein relativ großer experimenteller Aufwand wurde für eine sichere Untergrundbestimmung notwendig, insbesondere in den Bereichen des reziproken Raumes, wo die Reflexe dicht beisammen liegen. Für den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der berechneten inelastischen Intensitätsverteilung war ferner eine genaue Bestimmung der Auflösungsfunktion des 3-Achsen-Spektrometers in  $Q$  und  $\nu$  ( $Q$  Betrag des Streuvektors,  $\nu$  Energieübertrag der Neutronen erforderlich).

Da zu den Phononenintensitäten in der Nähe der Bragg-Reflexe in erster Linie die weichen (transversalen) Schallwellen beitragen, lassen sich die elastischen Scherkonstanten  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$  und  $C' = 1/4 (C_{11} + C_{22} - 2C_{12})$  verhältnismäßig genau ( $\pm 15\%$ ) aus den gemessenen Intensitätsprofilen bestimmen.

Ein Vergleich der gefundenen Werte mit den Ergebnissen elastischer Messungen an Polykristallen sowie an verrecktem Polyäthylen mit uniaxial-orientierten Kristalliten liefert innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Fällen eine sehr gute Übereinstimmung. Obwohl die neueren Theorien die optischen sowie die longitudinalakustischen Phononen recht gut beschreiben, liefern sie für die weichen transversalen Schwingungen Vorhersagen, die teilweise um den Faktor 2 und mehr zu hoch liegen. Die Ursache für diese Diskrepanz könnte in Unzulänglichkeiten der für die intermolekulare Wechselwirkung verwendeten Potentialansätze oder in der Vernachlässigung der in Polyäthylen sehr starken Anharmonizität der Gitterschwingungen liegen.

Literaturverzeichnis

- E. Amrhein, H. Frischkorn  
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 251, 369 (1973)
- U. Buchenau  
Solid State Com. 32, 1329 (1979)
- C.W. Bunn  
Trans. Faraday Soc. 35, 482 (1939)
- M.J. Cooper, R. Nathans  
Acta Cryst. 23, 357 (1967)
- L.A.Feldkamp, G.Venkataraman, J.S.King  
in Neutron Inelastic Scattering (IAEA Vienna 1968)  
Vol. II, p. 159
- J.W.Fleming, G.W.Chantry, P.A.Turner, E.A.Nicol,  
H.A. Willis, M.E.A.Cudby  
Chem. Phys. Lett. 17, 84 (1972)
- H.Grimm  
Internal Report No. 76G198T, Institut Laue-Langevin  
Grenoble, Grenoble (1976)
- P.J.Hendra  
Adv. Polym. Sci. 6, 151 (1969)
- R.Hoffmann  
Diplomarbeit Mainz (1978)
- A.Kawaguchi, M.Ohara, K.Kobayashi  
J. Macromolec. Science a. Phys. B16, 193 (1979)
- T.Kitagawa, T.Miyazawa  
Adv. Polym. Sci. 9, 335 (1972)

M.Kobayashi, H.Tadokoro

J. Chem. Phys. 66, 1258 (1977)

M.Kobayashi (1)

J. Chem. Phys. 70, 569 (1979)

M.Kobayashi (2)

J. Chem. Phys. 70, 4797 (1979)

S.Krimm, M.I.Bank

J. Chem. Phys. 42, 4059 (1965)

T.P.Lin, J.L.Koenig

J. Mol. Spectroscopy 9, 228 (1962)

W.Ludwig

Festkörperphysik I, Akademische Verlagsges.

Frankfurt a. Main (1970)

W.Marshall, S.W.Lovesey

Theory of Thermal Neutron Scattering, Oxford University

Press Oxford (1971)

J.Mertes

Diplomarbeit Mainz (1979)

A.Odajima, T.Maeda

J. Polym. Sci. C15, 55 (1966)

Y.K.Ovchinikov, N.N.Kuzmin, G.S.Markova, N.F.Bakeyev

Polym. Sci. U.S.S.R. 20, 1959 (1979)

G.Pepy, H.Grimm

in Neutron Inelastic Scattering (IAEA Vienna 1978)

Vol. I, p. 607

I.Sakurada, T.Ito, K.Nakamae

J. Polym. Sci. C15, 75 (1966)

J.H.Schachtschneider, R.G.Snyder  
Spectrochim. Acta 19, 117 (1963)

R.F.Schaufele, T.Shimanouchi  
J. Chem. Phys. 47, 3605 (1967)

T.Simanouti (1)  
J. Chem. Phys. 17, 245 (1949)

T.Simanouti (2), S.I.Mizushima  
J. Chem. Phys. 17, 1102 (1949)

M.Stamm  
Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich,  
Nr. 49 (1979)

K.Tashiro, M.Kobayashi, H.Tadokoro  
Macromolecules 11, 914 (1978)

M.Tasumi, T.Shimanouchi, T.Miyazawa  
J. Mol. Spectroscopy 9, 261 (1962)

M.Tasumi, T.Shimanouchi, T.Miyazawa  
J. Mol. Spectroscopy 11, 422 (1963)

M.Tasumi, T.Shimanouchi  
J. Chem. Phys. 43, 1245 (1965)

M.Tasumi, S.Krimm  
J. Chem. Phys. 46, 755 (1967)

J.F.Twisleton, J.W.White  
in Neutron Inelastic Scattering (IAEA Vienna 1972)  
Vol IV, p. 301

J.F.Twisleton  
D. Phil., Thesis, Oxford University Press (1973)

H.C.Urey, C.A.Bradley  
Phys. Rev. 38, 1969 (1931)

J.W.White  
in Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering  
(Topics in Current Physics Vol. 3), S.W.Lovesey,  
T.Springer, Springer Verlag Berlin (1977)

D.E.Williams  
J. Chem. Phys. 45, 3770 (1966)

D.E.Williams  
J. Chem. Phys. 47, 4680 (1967)

E.B.Wilson  
J. Chem. Phys. 7, 1047 (1939)

E.B.Wilson  
J. Chem. Phys. 9, 76 (1941)

E.B.Wilson, J.C.Decius, P.C.Cross  
Molecular Vibrations, McGraw-Hill New York (1955)

Diese Arbeit wurde im Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Schilling danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit sowie für die anregenden Diskussionen, die wesentlich zum positiven Ergebnis dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Buchenau für die herzliche Betreuung bei der Durchführung der Experimente und bei der Auswertung. Seine aktive Hilfe trug wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Herrn Dr. Stamm, dem Deutschen Kunststoff Institut in Darmstadt und dem Institut für Physikalische Chemie in Mainz möchte ich für die großzügige Hilfe bei der Anfertigung der Proben danken.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern, die durch Diskussionen oder sonstige Unterstützung am Fortgang dieser Arbeit beteiligt waren.



1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to ensure the validity of the findings.

3. The third part of the document describes the results of the data analysis. It shows that there is a significant correlation between the variables studied, which supports the hypothesis that was tested in the study.

4. The fourth part of the document discusses the implications of the findings. It suggests that the results can be used to inform decision-making and to develop strategies that are based on evidence and data.

5. The fifth part of the document concludes the study and provides a summary of the key findings. It also identifies areas for further research and suggests ways in which the study can be replicated or extended.