

УДК 541(14+64)

ВЛИЯНИЕ ФОНОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА ВЕРОЯТНОСТЬ  
РАСПАДА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ*Барменев Г. М., Савин Е. С.*

Получено самосогласованное уравнение для активационного барьера распада атомной цепочки, учитывающее влияние фононов. Принято во внимание изменение колебательного спектра при наличии точечных дефектов. Показано, что появление локальных и резонансных колебаний в фононном спектре может приводить к существенному изменению энергии активации распада связей.

Согласно кинетической концепции прочности твердых тел [1, 2], элементарным актом разрушения полимера является термофлуктуационный разрыв напряженной макромолекулы. Исследование процесса распада полимерной цепи проводилось аналитически в работах [3—7] и методами машинного моделирования в [8—12], основное внимание при этом было обращено на вычисление энергии активации.

Обычно (см., например, [3—5]) энергию активации процесса разрыва межатомных связей рассчитывают как разность свободной энергии атомной цепочки в седловой точке конфигурационного пространства и в нормальном состоянии в соответствии с общей теорией [13]. При этом для колебательной части свободной энергии используют гармоническое приближение при разложении потенциальной энергии атомов в ряд по смещениям (см., однако, [14]). Действительно, потенциальный барьер распада находится из условия равновесия линейной цепочки при наличии внешних сил

$$\left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \sigma Nl, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — натяжение,  $N$  — число атомов в цепи,  $l$  — межатомное расстояние,  $F$  — свободная энергия, в гармоническом приближении и при учете взаимодействия только ближайших соседей, имеющая вид

$$F = N\Phi(l) + kT \sum_k \ln \left[ 2\sinh \frac{\hbar\omega_0(k)}{2kT} \right] \quad (2)$$

Здесь  $\Phi(l)$  — потенциальная энергия взаимодействия атомов,  $\omega_0(k)$  — частота колебаний атомов.

Решение уравнения равновесия (1) имеет два корня, меньший из которых отвечает положению устойчивого равновесия атомов, а больший — неустойчивому. Разность значений свободной энергии в этих двух точках есть энергия активации флуктуационного распада механически напряженных межатомных связей. Используя для описания взаимодействия атомов потенциал Морзе с параметрами  $D$ ,  $r_0$ ,  $a$  ( $D$  — глубина потенциальной ямы,  $r_0$  — равновесное расстояние между атомами при  $T=0\text{K}$ ,  $1/a$  — ширина ямы) и принимая во внимание, что в гармоническом приближении частоты колебаний атомов не зависят от деформации, из уравне-

ний (1) и (2) получаем известный результат [5]

$$U(\sigma)=D\left[\sqrt{1-\frac{\sigma}{\sigma_m}}-\frac{\sigma}{2\sigma_m}\ln\frac{1+\sqrt{1-\sigma/\sigma_m}}{1-\sqrt{1-\sigma/\sigma_m}}\right], \quad (3)$$

где  $\sigma_m=aD/2$  — прочность связи при 0К. Согласно уравнению (3), энергия активации в гармоническом приближении является нелинейной функцией внешней силы и не зависит от температуры.

Однако еще в работе [15] было сделано предположение о температурной зависимости энергии активации процесса разрушения, обусловленное тепловым расширением твердых тел. В первом приближении считается, что активационный барьер уменьшается с повышением температуры по линейному закону, как и плотность тела

$$U(T, \sigma=0)=U_0-qT, \quad (4)$$

где  $U_0$  — энергия активации, экстраполированная к абсолютному нулю,  $q$  — постоянная, зависящая от типа связей и структуры материала. Согласно оценке, сделанной в работе [15], для полимеров коэффициент  $q\approx 113 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ; для хрупкого разрушения полимеров по последним оценкам  $q=7-34 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  [16].

В гармоническом приближении коэффициент теплового расширения, как известно, равен нулю и зависимость энергии активации от температуры отсутствует. При учете высших членов в разложении потенциальной энергии коэффициент теплового расширения отличен от нуля, и температурная зависимость энергии активации обусловлена, таким образом, согласно работе [15], ангармоническими эффектами в динамике колебаний атомов.

Действительно, уже в простейшем квазигармоническом приближении, учитывающем ангармонические эффекты через зависимость частот колебаний атомов  $\omega_0(k)$  от постоянной решетки  $l(T)$ , можно получить выражение вида (4). Принимая во внимание зависимость  $\omega_k(l)$ , условие равновесия запишем в виде

$$N\frac{\partial\Phi}{\partial l}+\frac{1}{2}\sum_k\frac{\partial\ln\omega_0^2(k)}{\partial l}\hbar\omega_0(k)\left(\bar{n}+\frac{1}{2}\right)=\sigma lN, \quad (5)$$

где  $\bar{n}=[\exp(\hbar\omega_0/kT)-1]^{-1}$ . Поскольку выражение  $\partial\ln\omega_0^2(k)/\partial l$  не зависит от  $k$ , его можно вынести за знак суммы. Используя потенциал Морзе и принимая  $\partial\ln\omega_0^2(k)/\partial l\approx-3a/2$ , из уравнения (5) найдем

$$U(\sigma=0, T)\approx D-\frac{9}{2}\frac{1}{N}\sum_k\hbar\omega_0(k)\left(\bar{n}+\frac{1}{2}\right) \quad (6)$$

Таким образом, согласно выражению (6), в квазигармоническом приближении энергия активации распада связей в одномерной решетке уменьшается на величину, пропорциональную средней колебательной энергии, приходящейся на один атом. В случае высоких температур ( $\hbar\omega_0\ll kT$ ) величина  $U(T)=D-qT$ , где  $q\approx 38 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Известно, однако, что в области высоких температур или больших внешних напряжений квазигармоническое приближение является слишком грубым [17], и в разложении потенциальной энергии атомов необходимо учитывать ангармонические члены. В настоящей работе рассматривается задача об изменении потенциального барьера распада связей в атомной цепочке с точечными дефектами под влиянием фононной подсистемы, описываемой в псевдогармоническом приближении [18, 19].

1. Рассмотрим модель одномерного кристалла с хаотически распределенными по узлам решетки изотопическими примесями замещения. Будем

предполагать, что масса атома зависит от номера узла решетки:  $M_n = M(1 - \varepsilon c_n)$ , где  $\varepsilon = (1 - M_1/M)$  – относительное изменение массы примеси  $M_1$  по сравнению с массой атомов основной решетки  $M$ ,  $c_n = 1$  в примесном узле и  $c_n = 0$  в узле основной решетки. Также предположим, что взаимодействуют только ближайшие между собой атомы, для описания которого будем использовать потенциал Морзе.

В псевдогармоническом приближении [18, 19], которое учитывает все члены четной степени в разложении потенциальной энергии и описывает распространение самосогласованных фононов без затухания, система уравнений, определяющая спектр колебаний решетки с примесями, имеет вид

$$M_n \omega^2 G_{nm}(\omega) = \delta_{nm} + \sum_k \Phi_{nk} G_{km}(\omega) \quad (7)$$

$$\Phi_{nm} = \frac{\partial^2 \Phi(R_n - R_m)}{\partial R_n \partial R_m}, \quad \sum_n \Phi_{nm} = 0 \quad (8)$$

$$\Phi = \langle \Phi(R_n - R_m) \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{S!} \left[ \frac{\langle (u_n - u_m)^2 \rangle}{2} \right]^s \Phi^{(2s)}(l) \quad (9)$$

$$\langle u_n u_m \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} [-\operatorname{Im} G_{mn}(\omega + i\eta)] \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{\partial \Phi(R_n - R_{n-1})}{\partial R_n} \quad (11)$$

Здесь  $G_{mn}(\omega)$  – фурье-образ двухвременной функции Грина, определенной на смещениях  $u_n$  атомов из положений равновесия.

Система уравнений (7) – (11) является согласованной: вычисление потенциала (9) требует знания корреляционной функции (10), зависящей от спектра колебаний решетки (7), который в свою очередь зависит от силовых постоянных (8). Равновесное расстояние между атомами определяется уравнением (11). Вещественное решение системы (7) – (11) возможно не при всех значениях напряжения  $\sigma$  и температуры  $T$ . Существуют критические значения  $\sigma_c$  и  $T_c$ , выше которых решение относительно частот колебаний атомов будет комплексным, означающим неустойчивость решетки относительно распространения фононов.

Рассмотрим сначала решение уравнений (7) – (11) для решетки, не содержащей примесей. В этом случае функция Грина имеет вид

$$G_{mn}(\omega) = g_{mn}(\omega) = \frac{1}{MN} \sum_k \frac{\cos kl(m-n)}{\omega^2 - \omega_k^2(T, \sigma)},$$

и для потенциального барьера распада связей получим

$$U(\sigma, T) = D e^{-a^2 \bar{u}_0^2} \left[ \sqrt{1 - \frac{\sigma}{\sigma_1}} - \frac{\sigma}{2\sigma_1} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \sigma/\sigma_1}}{1 - \sqrt{1 - \sigma/\sigma_1}} \right] \quad (12)$$

где  $\sigma_1 = \sigma_m \exp(-a^2 \bar{u}_0^2)$ ,  $\bar{u}_0^2 = \langle (u_0 - u_1)^2 \rangle$ . Температурная зависимость энергии активации определяется, таким образом, среднеквадратичным относительным смещением соседних атомов  $\bar{u}_0^2(T)$ .

Результаты вычислений  $U(\sigma, T)$  во всем интервале внешних напряжений  $\sigma$  при различных значениях  $a^2 \bar{u}_0^2(T)$  представлены на рис. 1. Видно, что силовая зависимость  $U(\sigma)$  является нелинейной и при заданном внешнем растяжении  $\sigma$  величина энергии активации уменьшается с ростом температуры. На рис. 2 изображена зависимость энергии активации от

$a^2\bar{u}_0^2(T)$  при заданном уровне внешнего напряжения  $\sigma$ . В случае, если среднеквадратичное смещение атомов не является малым, уменьшение потенциального барьера распада связей с ростом температуры может быть значительным.

При  $\sigma \ll \sigma_m$  (это условие обычно выполняется в опытах по измерению долговечности полимеров, поскольку  $\sigma \sim 10$  кг/мм<sup>2</sup>, а  $\sigma_m \sim 10^3$  кг/мм<sup>2</sup>) в области высоких температур ( $D \gg kT \gg \hbar\omega_L$ , где  $\omega_L$  — максимальная частота колебаний атомов) энергия активации (12) будет равна

$$U(\sigma, T) = U_0 - qT - \gamma\sigma, \quad (13)$$

где  $U_0 = D$ ,  $q = k \approx 8$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $\gamma = 3/a$ . Таким образом, в бездефектной колеблющейся решетке в псевдогармоническом приближении энергия активации распада связей при высоких температурах уменьшается на вели-

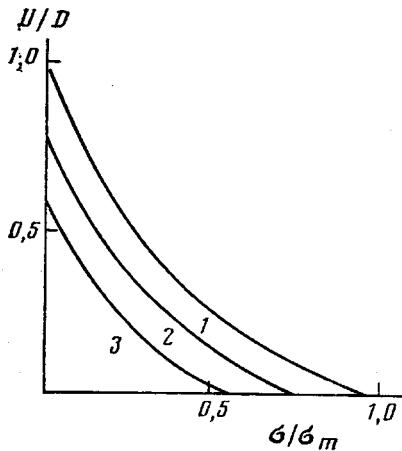


Рис. 1. Зависимость энергии активации от напряжения при различных значениях среднеквадратичного смещения соседних атомов  $a^2\bar{u}_0^2=0,1$  (1), 0,3 (2) и 0,5 (3)

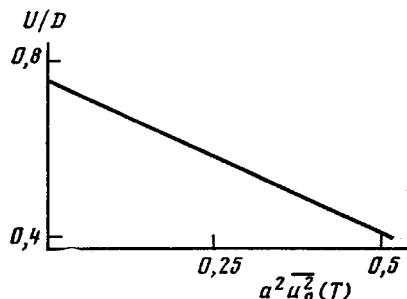


Рис. 2. Зависимость энергии активации от  $a^2\bar{u}_0^2(T)$  при фиксированном значении напряжения ( $\sigma = 0,3\sigma_m$ )

чину, равную средней кинетической энергии, приходящейся на один атом.

Выражение (13) можно записать также в виде

$$U(\sigma=0, T) = U_0 - C\alpha T, \quad (14)$$

где  $C = 2ar_0D/3$ ,  $\alpha = (k/l)(dl/dT) = 3k/2ar_0D$  — коэффициент теплового расширения. Соотношение (14) устанавливает прямую связь изменения активационного барьера с тепловым расширением, при этом коэффициент  $q = 2\alpha ar_0D/3$ .

2. Пусть теперь в одномерной решетке атом в узле  $n=0$  замещен другим атомом с меньшей массой. Поскольку амплитуда колебаний примесного атома больше амплитуды колебаний основных атомов, ангармонические эффекты приводят к более сильному изменению силовых постоянных примесного атома [20]. Для простоты мы пренебрежем этим различием, тогда матрица возмущения  $\delta L_{mn} = M\omega^2 e \delta_{m0}\delta_{n0}$  и функция Грина решетки с примесным атомом будут иметь вид

$$G_{mn}(\omega) = g_{mn}(\omega) + \frac{M\omega^2 e g_{m0}(\omega) g_{n0}(\omega)}{1 - M\omega^2 e g_{00}(\omega)}. \quad (15)$$

Решение системы уравнений (7) — (11) с функцией Грина (15) дает для потенциального барьера  $U_n$  распада связей в примесном узле выражение, аналогичное уравнению (12), в котором, однако,  $\bar{u}_0^2$  необходимо за-

менить на  $\overline{u_{\text{пп}}^2} = \langle (u_0 - u_1)^2 \rangle$  — средний квадрат относительного смещения примесного атома и его соседей

$$\begin{aligned} \overline{u_{\text{пп}}^2} &= \overline{u_0^2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \frac{M^2 \omega^4}{4f^2} \times \\ &\times \left[ \frac{(1-\varepsilon)^2 \operatorname{Im} g_{00}}{(1-M\omega^2\varepsilon \operatorname{Re} g_{00})^2 + (M\omega^2\varepsilon \operatorname{Im} g_{00})^2} - \operatorname{Im} g_{00} \right], \end{aligned} \quad (16)$$

( $f$  — силовая постоянная), и мы ввели действительную и мнимую части функции Грина идеальной решетки:  $g_{00}(\omega + i\eta) = \operatorname{Re} g_{00} - i \operatorname{Im} g_{00}$ . Выражение (16) при  $\varepsilon \rightarrow 0$  определяет среднеквадратичное относительное смещение основных атомов решетки.

В случае легкой примеси ( $\varepsilon < 1$ ) подынтегральное выражение в уравнении (16) имеет  $\delta$ -образную особенность при частоте локальных колебаний  $\omega_{loc} = \omega_L (1-\varepsilon^2)^{-1/2} > \omega_L$ , которая определяется из уравнения  $1 - M\omega^2\varepsilon \operatorname{Re} g_{00} = 0$ . Из уравнения (16) следует, что наибольший вклад в перенормировку затравочного потенциала локальные колебания дают при высоких температурах ( $kT \gg \hbar\omega$ ). В случае низких температур ( $\hbar\omega \gg kT$ ) локальные колебания, отделенные от сплошного спектра энергетической щелью, будут давать экспоненциально малый вклад. Вычислив выражение (16), для энергии активации при высоких температурах получим

$$U_{\text{пп}}(T, \sigma=0) = D - (1+\varepsilon)kT \quad (17)$$

Сравнение выражений (17) и (13) дает:  $U - U_{\text{пп}} = \varepsilon kT$ . Отсюда следует, что вероятность распада связей в примесном атоме больше, чем на основных атомах решетки.

3. Реальный физический интерес обычно представляет распад связей в цепи, содержащей большое число эквивалентных точечных дефектов. Пусть среднее расстояние между дефектами велико (их концентрация мала), так что можно пренебречь всеми такими конфигурациями в расположении атомов, в которых два примесных атома оказываются ближайшими соседями или имеют общего ближайшего соседа, поскольку вероятность такого их расположения мала.

Тогда, согласно работе [21], в линейном приближении по концентрации дефектов и усредненная по их хаотическому распределению функция Грина имеет вид

$$\langle G_{mn}(\omega) \rangle_c = \frac{1}{MN} \sum_k \frac{\cos kl(m-n)}{\omega^2 - \omega_k^2 - cW_k(\omega)} \quad (18)$$

Здесь  $\langle \dots \rangle_c$  — означает среднее по конфигурации,  $c$  — концентрация дефектов,  $W_k(\omega)$  — собственно-энергетический оператор, который связан с функцией Грина бездефектной решетки соотношением

$$W_k(\omega) = \frac{\varepsilon \omega^2}{1 - M\omega^2\varepsilon g_{00}(\omega)} \quad (19)$$

Принимая во внимание уравнения (18) и (19), для среднеквадратичного относительного смещения примесного атома, усредненного по хаотическому распределению дефектов, получим

$$\begin{aligned} \langle \overline{u_{\text{пп}}^2} \rangle_c &= - \frac{1}{\pi N_f} \sum_k \omega^2(k) \int_0^\infty d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(k) - cW_k(\omega)} \right] \approx \\ &\approx - \frac{1}{\pi N_f} \sum_k \omega^2(k) \left\{ \int_0^{\omega_L} d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(k)} \right] + \right. \end{aligned}$$

$$+\int_{\omega_L}^{\infty} d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \operatorname{Im} \frac{cW_k(\omega)}{(\omega^2 - \omega_k^2)^2}\} = \overline{u_n^2} + \frac{c}{\pi N_f} \sum_k \omega^2(k) \int_{\omega_L}^{\infty} d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \times \\ \times \frac{\varepsilon\omega^2}{(\omega^2 - \omega_k^2)^2} \frac{M\omega^2\varepsilon \operatorname{Im} g_{00}}{[1 - M\omega^2\varepsilon \operatorname{Re} g_{00}]^2 + [M\omega^2\varepsilon \operatorname{Im} g_{00}]^2}. \quad (20)$$

С учетом уравнения (20) для активационного барьера распада связей в случае высоких температур находим

$$\langle U_n(T, \sigma=0) \rangle_c = D - (1+c\varepsilon)kT \quad (21)$$

Полученный результат свидетельствует о том, что наличие сколь угодно малой концентрации точечных дефектов (для применимости теории необходимо  $c \ll 1$ ) приводит практически к равной вероятности распада связей на примесных и основных атомах решетки. Определяемая из опытов по долговечности полимеров энергия активации является усредненной величиной. Исходя из результата выражения (21) можно сделать вывод, что введение в полимер легких примесных атомов замещения не должно приводить к изменению активационного барьера. Заметим, однако, что при решении задачи мы использовали довольно существенное упрощение: возмущение цепи примесным атомом считали строго локализованным на самой примеси. Сравнение выражения (17) с результатами, полученными в работе [14] для цепи с одной примесью, показывает, что учет изменения силовых постоянных в примесном атоме приводит к более сильной температурной зависимости энергии активации. По-видимому, и в данной задаче отказ от строгой локализации возмущения на самих примесях может привести к изменению результата выражения (21).

4. В разделах 2 и 3 мы рассмотрели влияние локальных колебаний на вероятность распада связей. Интересно выяснить влияние на активационный барьер резонансных низкочастотных колебаний. В одномерной ангармонической решетке с тяжелыми примесными атомами в узельном представлении резонансные колебания отсутствуют и существуют, если учесть изменение силовых постоянных вокруг примеси [22], однако задача определения потенциального барьера при этом становится громоздкой. Поэтому для простоты, поскольку нас интересует температурное изменение энергии активации при нулевом напряжении, рассмотрим в узельном представлении случай трехмерной решетки, содержащей изотопические примесные атомы замещения, масса которых больше массы основных атомов решетки ( $|\varepsilon| > 1$ ). В такой решетке, согласно [23], резонансные колебания существуют.

Для решетки, обладающей кубической симметрией, в псевдогармоническом приближении среднеквадратичное относительное смещение примесного атома, усредненное по хаотическому распределению примесей, будет иметь вид

$$\langle \overline{u_n^2} \rangle_c = -\frac{1}{\pi N_f} \sum_{kj} \omega_{kj}^2 \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\omega^2 - \omega_{kj}^2 - cW_{kj}} \right] \approx \\ \approx \frac{1}{\pi N_f} \sum_{kj} \omega_{kj}^2 \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\omega^2 - \omega_{kj}^2} + \frac{cW_{kj}}{(\omega^2 - \omega_{kj}^2)^2} \right] \quad (22)$$

Здесь

$$W(kj) = \frac{\omega^2\varepsilon}{1 - M\omega^2\varepsilon G_{00}(\omega)}, \quad G_{00}(\omega) = \frac{1}{MN} \sum_{kj} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{kj}^2}$$

Вычислив мнимую часть в выражении (22), находим

$$\begin{aligned} \langle \overline{u_n^2} \rangle_c &= \frac{1}{Nf} \sum_{kj} \frac{\hbar \omega_{kj}}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_{kj}}{2kT} + \frac{c}{\pi Nf} \sum_{kj} \omega_{kj}^2 \cdot \\ &\cdot \int_0^\infty d\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT} \omega^2 \epsilon \left\{ \frac{\operatorname{Re} A}{(\operatorname{Re} A)^2 + (\operatorname{Im} A)^2} \frac{\delta(\omega^2 - \omega_{kj}^2)}{\omega^2 - \omega_{kj}^2} + \right. \\ &\left. + \frac{\operatorname{Im} A}{(\operatorname{Re} A)^2 + (\operatorname{Im} A)^2} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_{kj}^2)_p} \right\}, \end{aligned} \quad (23)$$

где  $(\dots)_p$  — символ главного значения,  $A = 1 - M\omega^2 \epsilon G_{00}(\omega)$ .

Величина  $\operatorname{Im} A(\omega) / [(\operatorname{Re} A)^2 + (\operatorname{Im} A)^2]$  при  $\operatorname{Im} A(\omega) \ll 1$  вблизи значения  $\omega_r$ , при котором  $\operatorname{Re} A(\omega_r) = 0$ , имеет резонансную форму и ее можно аппроксимировать  $\delta$ -функцией. В результате получим

$$\langle \overline{u_n^2} \rangle_c = \frac{1}{Nf} \sum_{kj} \frac{\hbar \omega_{kj}}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_{kj}}{2kT} + \frac{c \omega_r^2}{fB_r} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_r}{2kT} \frac{1}{N} \sum_{kj} \frac{\omega_{kj}^2}{(\omega_r^2 - \omega_{kj}^2)^2}, \quad (24)$$

$$\text{где } B_r = \left| \frac{d}{d\omega} \omega^2 G_{00}(\omega) \right|_{\omega=\omega_r}.$$

Рассмотрим случай низких температур  $T \ll \theta$  ( $\theta$  — дебаевская температура). Вычислив выражение (24) в дебаевском приближении, для энергии активации получим

$$\langle U_n(T, \sigma=0) \rangle_c = D - \frac{3\pi^4}{5} \hbar \omega_0 \left( \frac{T}{\theta} \right)^4 - 3c\hbar\omega_r \left( n_r + \frac{1}{2} \right) \quad (25)$$

В области  $T_r \leq T \ll \theta$  ( $T_r = \hbar\omega_r/k$  — характеристическая температура резонансного колебания с частотой  $\omega_r = \omega_0/\sqrt{3|\epsilon|}$ )

$$\langle U_n(T_r, \sigma) \rangle_c = D - U_f(T) - \Delta U_f(T) = D - \frac{3\pi^4}{5} \hbar \omega_0 \left( \frac{T_r}{\theta} \right)^4 - 3c k T \quad (26)$$

Оценим величину  $\alpha(T) = \Delta U_f(T)/U_f(T)$ . Пусть, например,  $\theta = 10^3$  К, тогда при  $T_r = 10^2$  К

$$\alpha(T_r) = c \frac{5}{\pi^4} \left( \frac{\theta}{T_r} \right)^3 \approx 51 \text{ с}$$

Отсюда следует, что появление в фононном спектре решетки с тяжелыми примесными атомами резонансных колебаний приводит при низких температурах к уменьшению энергии активации распада связей на примесных атомах по сравнению с потенциальным барьером распада на основных атомах.

Этот эффект имеет ту же природу, что и увеличение низкотемпературной теплоемкости кристалла с тяжелыми примесями [23] и понижение при малых температурах энергии активации образования вакансий в кристалле [24].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н. Вестник АН СССР, 1968, № 3, с. 46.
2. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
3. Губанов А. И., Чевычелов А. Д. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 4, с. 928.
4. Чевычелов А. Д. Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 5, с. 1394.
5. Томашевский Э. Е. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 11, с. 3202.
6. Журков С. Н., Петров В. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 6, с. 1316.

7. Кусов А. А. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 10, с. 3095.
8. Разумовская И. В., Зайцев М. Г. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 1, с. 248.
9. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 461.
10. Ющенко В. С., Щукин Е. Д. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 3, с. 653.
11. Мелькер А. И., Кузнецова Т. Е. Физика твердого тела, 1977, т. 19, № 8, с. 1531.
12. Мелькер А. И., Михайллин А. И., Золотаревский Н. Ю. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 5, с. 1545.
13. Vineyard G. H. J. Phys. Chem. Sol., 1957, v. 3, № 1/2, p. 121.
14. Бартенев Г. М., Савин Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 710.
15. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокозластических материалов. М.: Химия, 1964, с. 387.
16. Карташов Э. М., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 904.
17. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 231.
18. Plakida N. M., Siklos T. Phys. stat. sol., 1969, v. 33, p. 103.
19. Плакида Н. М. В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973, с. 205.
20. Парлиньски К. Препринт ОИЯИ, Р4-4031, Дубна, 1968, с. 23.
21. Изюмов Ю. А., Медведев М. В. Теория магнитно-упорядоченных кристаллов с примесями. М.: Наука, 1970, с. 271.
22. Бартенев Г. М., Савин Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 305.
23. Каган Ю., Иосилевский Я. Ж. эксперим. и теорет. физики, 1963, т. 45, с. 819.
24. Глауберман А. Е., Федорин В. А. Ж. теорет. и матем. физики, 1973, т. 17, № 1, с. 103.

Институт физической химии АН СССР  
Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
30.VII.1980

## INFLUENCE OF THE PHONON SUBSYSTEM ON THE PROBABILITY OF POLYMER CHAIN DEGRADATION

*Bartenev G. M., Savin Ye. S.*

### Summary

The self-consistent equation for the activation barrier of an atomar chain degradation is derived taking into account the phonons effect. The change of the vibrational spectrum in the presence of point defects is taken into consideration. The essential change of the activation energy of bonds rupture as a result of appearence of local and resonance vibrations in the phonon spectrum is shown.