

## ТЕОРИЯ

УДК 541.64:547.317.8

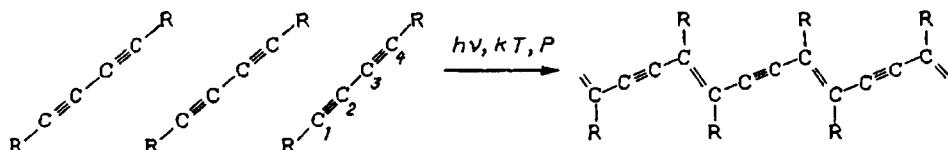
© 1992 г. Т. Ю. Астахова, Г. А. Виноградов, Л. И. Маневич,  
В. В. Смирнов

**ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВ:  
ДИНАМИКА ФРОНТА РЕАКЦИИ**

Обсуждается модель твердофазной топохимической полимеризации диацетиленов, основанная на нелинейной динамике двухатомной молекулярной цепи. Элементарный акт роста полимерной молекулы рассматривается как движение топологического солитона, описывающего переход мономер — полимер. В рамках континуального приближения получено разрешающее уравнение для координаты реакции и найдено его аналитическое решение. Характеристики фронта реакции — скорость движения и ширина являются функциями микроскопических параметров среды и не зависят от начальных условий. Результаты компьютерного моделирования согласуются с результатами аналитических вычислений и показывают, что формирование фронта полимеризации возможно при достаточно реалистичных начальных условиях.

## ВВЕДЕНИЕ

Топохимическая реакция полимеризации диацетиленов является одним из немногих примеров твердофазных химических реакций, хорошо изученных экспериментально, благодаря тому, что ей соответствует отчетливо выраженный структурный переход монокристалл мономера — полимерный монокристалл [1]. Ниже показана схема полимеризации диацетиленена.



Расстояние между центрами тяжести мономерных диацетиленов составляет  $\sim 5 \text{ \AA}$ , а после полимеризации это расстояние уменьшается на 5—7%. Угол наклона диацетиленовых фрагментов к оси  $OX$  составляет  $\sim 45^\circ$  для мономерного и  $\sim 9^\circ$  для полимерного состояния. Координата реакции определяется главным образом уменьшением угла наклона диацетиленовых фрагментов со сближением и образованием химической связи между атомами  $C_1$  и  $C_4$  соседних мономерных диацетиленов. Вклад иных степеней свободы

(поступательное движение мономерных единиц, изменение валентных углов  $-C\equiv C-R$  с изменением гибридизации атомов  $C_1$  и  $C_4$  и др.) является при этом второстепенным.

Несмотря на некоторый прогресс в феноменологическом описании кинетики полимеризации, полное понимание деталей процесса на микроскопическом уровне до сих пор отсутствует. Прежде всего это относится к механизму инициирования. Что касается стадии роста полимерных цепей, то скорость распространения активного центра составляет десятые доли от скорости звука в мономерной матрице. Это трудно интерпретировать в рамках существующих представлений. Кроме того, традиционный подход к описанию твердофазной полимеризации не позволяет учесть влияние гидростатического давления [2] и изотопного замещения [3] на скорость полимеризации, а также объяснить различие скоростей реакции для химически различных, но структурно изоморфных кристаллов диацетилена [4].

К настоящему времени достигнут значительный прогресс в понимании роли элементарных нелинейных возбуждений в различных процессах, протекающих в твердых телах [5—7]. Влияние нелинейности элементарных мод приводит прежде всего к тому, что быстрое перераспределение энергии по всем степеням свободы, характерное для газофазных реакций, для ряда процессов в твердой фазе отсутствует [8, 9]. В частности, результаты численного моделирования химических реакций, протекающих во фронте детонационной волны [10—12], показывают, что может существовать динамический режим распространения химических реакций, определяемый не тепловыми флуктуациями, а, напротив, наличием устойчивых нелинейных мод, приводящих к переходу реагенты — продукты реакции. В этом заключается специфика динамики твердофазных процессов, причем в некоторых случаях такая постановка проблемы позволяет явно выделить элементарные составляющие процесса и определить их характеристики, опираясь на знание микроскопических параметров реагирующих веществ [13, 14].

Настоящая работа посвящена проблеме распространения фронта полимеризации диацетилена.

#### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Как отмечалось в предыдущем разделе, при моделировании процесса полимеризации диацетилена необходимо учесть следующие наиболее существенные обстоятельства: 1) реакционной координатой является угол поворота диацетиленовых фрагментов по отношению к направлению роста полимерной цепи; 2) полимеризация сопровождается деформацией кристаллической решетки, что в конечном итоге приводит к структурному переходу. По-видимому, для качественного понимания происходящих процессов достаточно рассматривать полимеризацию как одномерную. С учетом этих соображений предлагаемая модель может быть представлена схемой, изображенной на рис. 1, а. Полимеризующаяся последовательность мономеров диацетилена моделируется  $N$  жесткими стержнями длиной  $l$ , на обоих концах которых сосредоточены массы  $M$ . Эти гантели соединены между собой связями, показанными на рис. 1, а, где волнистым линиям соответствуют гармонические потенциалы с жесткостями  $k_1, k_2, k_3$ . Модельный гамильтониан, описывающий рассматриваемую систему, имеет вид

$$H = \sum \left\{ \frac{1}{2} (M_l \dot{\chi}_n^2 + J \dot{\varphi}_n^2) + C_1 (\chi_{n+1} - \chi_n)^2 + C_2 (\varphi_{n+1} - \varphi_n)^2 + C_3 \varphi_{n+1} \varphi_n + \right. \\ \left. + C_4 (\varphi_{n+1} - \varphi_n) (\chi_{n+1} - \chi_n) + C_5 (\varphi_{n+1} + \varphi_n) (\chi_{n+1} - \chi_n) + U(\varphi_n) \right\}, \quad (1)$$

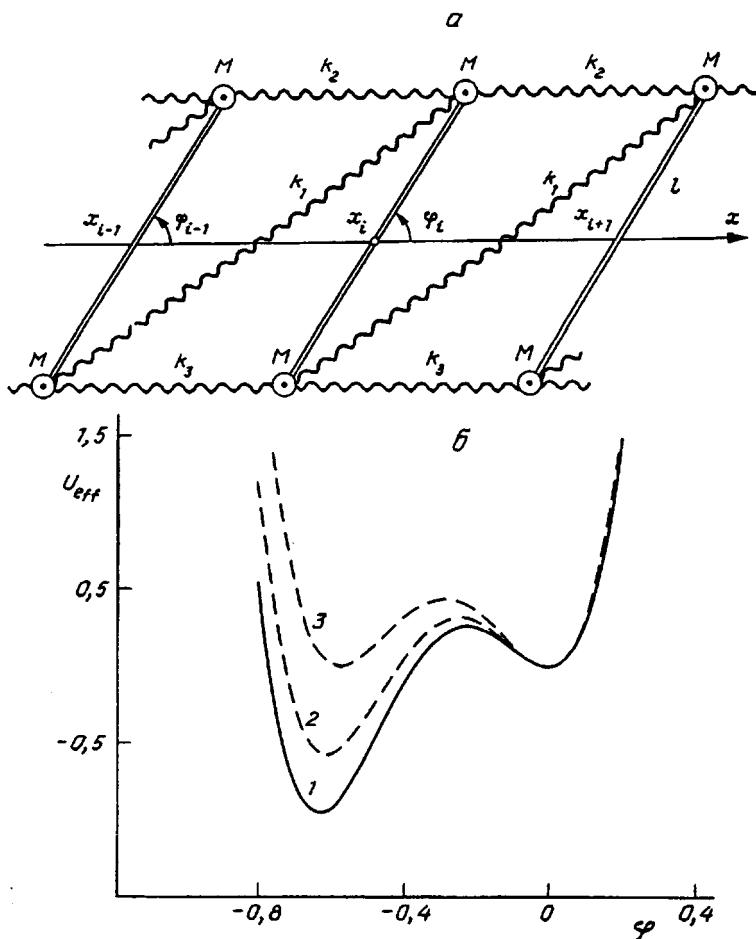


Рис. 1. Квазиодномерная модель монокристалла диацетилен (а) и внутримолекулярный потенциал  $U$  (1) и эффективные потенциалы  $U_{eff}$  (2 и 3) при скорости бегущей волны  $v > v_*$  (2) и  $v = v_*$  (3) (б)

где  $\chi_n$  и  $\varphi_n$  — смещение центра масс и отклонение угла между осью  $n$ -й молекулы диацетилен и осью  $OX$  от равновесных значений, соответствующих мономерной фазе; зависимость коэффициентов  $C_1—C_5$  от жесткостей  $k_1—k_3$  (рис. 1, а) приведена в Приложении;  $M$  ( $= 2M'$ ) и  $J$  — полная масса мономера и его момент инерции.

Локальный потенциал  $U(\varphi)$  соответствует «реакционной степени свободы» — углу поворота мономерного звена диацетилен относительно оси, перпендикулярной плоскости рисунка. Таким образом, угловая координата  $\varphi$  играет в данной модели роль координаты реакции, а смещение центра масс  $\chi$  описывает сопутствующую деформацию кристалла. Для получения аналитических результатов в дальнейшем мы будем использовать следующую форму двухъя姆ного потенциала  $U$ :

$$U(\varphi) = \frac{A}{4} \varphi^4 + \frac{B}{3} \varphi^3 + \frac{C}{2} \varphi^2 \quad (2)$$

Параметры потенциала  $U$  —  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (см. Приложение) подобраны так, чтобы положения обоих минимумов, их относительные глубины, а также высота барьера удовлетворяли экспериментальным результатам по равновесной геометрии мономерного и полимерного кристаллов диацетилена и, кроме того, соответствовали экспериментальной теплоте полимеризации. Фактически переход в более глубокую яму означает образование валентной связи с соседним мономером диацетилена. При этом для удобства численных расчетов линейным преобразованием по  $\varphi$  минимум, соответствующий мономерному состоянию, помещен в начало координат. Потенциал, описываемый выражением (2), показан на рис. 1, б сплошной линией.

### КОНТИНУАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Предполагая, что фронт реакции имеет протяженность в несколько мономерных единиц, перейдем к длинноволновому пределу. В этом случае континуальный гамильтониан системы может быть записан в виде

$$H = \int dx \left( \frac{M_t}{2} [\chi_t^2 + v_0^2 \chi_x^2 + \omega \varphi^2 + \beta (\varphi_{xx} - \varphi_{x0}) + \gamma \chi_{xx} \varphi_x] + \right. \\ \left. + \frac{J}{2} [\varphi_t^2 - \alpha \varphi_x^2] + U(\varphi) \right), \quad (1a)$$

где  $U$  описывается выражением (2), а зависимость коэффициентов  $v_0$  (скорость звука),  $\omega$ ,  $\alpha$ , и  $\gamma$  от параметров дискретного гамильтониана (1) приведена в Приложении.

Соответствующие уравнения движения имеют вид

$$\chi_{tt} - v_0^2 \chi_{xx} + \beta \varphi_x - \gamma \varphi_{xx} = 0 \\ \varphi_{tt} + \alpha \varphi_{xx} + \frac{1}{J} [M_t \omega \varphi - M_t \beta \chi_x - M_t \gamma \chi_{xx} + U'(\varphi)] = 0, \quad (3)$$

где подстрочные индексы  $t$  и  $x$  обозначают частные производные по соответствующей переменной, а  $U'(\varphi) = dU/d\varphi$ .

Уравнения (3) являются длинноволновым разложением уравнений движения, соответствующих гамильтониану (1) при сохранении пространственных производных порядка не выше второго. Заметим, что, хотя уравнения (3) по определению не содержат дисперсионных членов вида  $\chi_{xxxx}$  или  $\varphi_{xxxx}$ , сильная дисперсия, обусловленная наличием оптической ветви, сохраняется. Уравнения (3) могут быть разрешены в классе бегущих волн стационарного профиля. Действительно, рассмотрим функции, зависящие только от переменной  $Y = x - vt$ , где  $v$  — скорость бегущей волны. В этом случае уравнения (3) принимают вид

$$(v^2 - v_0^2) \chi_{yy} + \beta \varphi_y - \gamma \varphi_{yy} = 0 \\ (v^2 + \alpha) \varphi_{yy} + \frac{1}{J} \{M_t [\omega \varphi - (\beta \chi_y + \gamma \chi_{yy})] + U'(\varphi)\} = 0$$

и первое из них может быть однократно проинтегрировано с граничным условием, соответствующим мономерному состоянию при  $Y \Rightarrow +\infty$ :

$$\chi_y = -(v^2 - v_0^2)^{-1} (\beta \varphi_y - \gamma \varphi_{yy}) \quad (4)$$

Подставляя выражение (4) во второе из уравнений (3а), получаем разрешающее уравнение для координаты реакции  $\varphi$

$$p(v) \varphi_{yy} + q(v) \varphi_y + U'(\varphi)/J = 0, \quad (5)$$

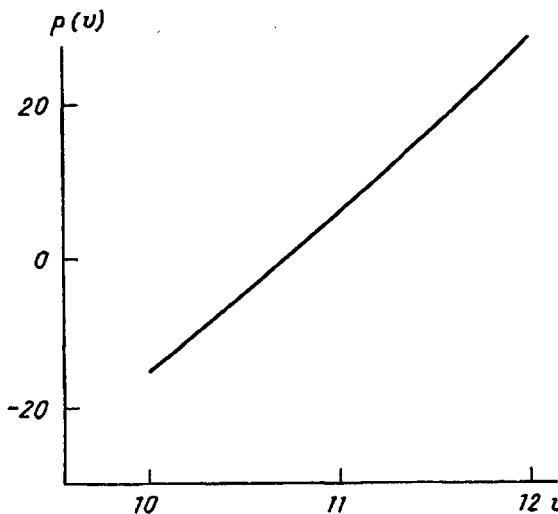


Рис. 2. Зависимость коэффициента  $p$  от скорости бегущей волны  $v$

где коэффициенты  $p$  и  $q$  зависят от скорости бегущей волны

$$p(v) = v^2 + \alpha - M_1 \gamma^2 / J(v^2 - v_0^2) \quad (6a)$$

$$q(v) = \omega + M_1 \beta^2 / J(v^2 - v_0^2) \quad (6b)$$

Рассмотрим решения уравнения (5) в дозвуковой области  $v < v_0$ . Можно показать, что при выполнении определенных соотношений между параметрами исходной модели поведение коэффициента  $p(v)$  будет иметь вид, представленный на рис. 2. Видно, что при  $v < v_m$  ( $v_m$  — корень уравнения  $p(v) = 0$ ) коэффициент  $p$  отрицателен, и это приводит к «переворачиванию» эффективного потенциала  $U_{eff} = q\varphi^2/2 + U(\varphi)$ . Наличие дополнительного гармонического слагаемого  $q\varphi^2/2$  в потенциале  $U_{eff}(\varphi)$ , возникающего из-за продольных напряжений в цепи, приводит к тому, что при некоторой скорости бегущей волны  $v$ , энергии мономерной и полимерной фаз монокристалла оказываются равными. Это означает, что мономерный фрагмент диацетилена может перейти из мономерного в полимерное состояние без затраты энергии. Эффективный потенциал  $U_{eff}$  при различных скоростях бегущей волны  $v$  показан на рис. 1, б кривыми 2 и 3. В этом случае решением уравнения (5), удовлетворяющим нулевым граничным условиям при  $Y \Rightarrow +\infty$ , является топологический солитон (реакционный кинк), описывающий переход между мономерным ( $\varphi = 0, \varphi_y = 0; Y \Rightarrow -\infty$ ) и полимерным ( $\varphi = \varphi_*, \varphi_y = 0; Y \Rightarrow +\infty$ ) состояниями монокристалла и соответствующий сепаратрисе на фазовой плоскости. Условия существования такого решения следующие.

1. Экстремальность конечной точки ( $\varphi = \varphi_*$ )

$$q(v_*)\varphi_* + U'(\varphi_*)/J = 0 \quad (7a)$$

2. Вырожденность по энергии состояний мономерного и полимерного кристаллов

$$Jq(v_*)\varphi_*^2/2 + U(\varphi_*) = U(\varphi = 0) \quad (7b)$$

Параметр	Значение параметра		
	континуальное	численный эксперимент	
		начальное условие (9)	иницирование силой
Скорость звука $v_0$ , м/с	1350	1400	1400
Скорость кинка $v_*$ , м/с	470	500	600
$v_*/v_0$	0,35	0,36	0,43
Ширина кинка, мономерные единицы	1	2	2
Амплитуда кинка, рад	0,57	0,6	0,6

### 3. Отрицательность коэффициента $p$

$$p(v_*) < 0 \quad (7\text{в})$$

Уравнения (7а—б) могут быть представлены в виде<sup>1</sup>

$$U(\varphi_*) - U'(\varphi_*)\varphi_*/2 = U(\varphi = 0)$$

$$v_*^2 = v_0^2 - M_i \beta^2 \varphi_*/[J\omega \varphi_* + U'(\varphi_*)]$$

Решение для бегущей волны может быть найдено в аналитическом виде

$$\varphi(Y) = \varphi_* [1 - \operatorname{th}(Y/w)]/2, \quad (8)$$

где ширина решения  $w$  является функцией  $\varphi_*$  и  $v_*$ .

$$w^2 = -8p(v_*)/A\varphi_*^2$$

Деформация межмолекулярных связей определяется согласно уравнению (4)

$$\chi_y = -\varphi_* [2(v_*^2 - v_0^2)]^{-1} \left\{ \beta [1 - \operatorname{th}(Y/w)] - \frac{\gamma}{w} \operatorname{sech}^2(Y/w) \right\}, \quad (8\text{а})$$

а выражение для скорости имеет вид

$$\chi_t = -v_* (v_*^2 - v_0^2)^{-1} [\beta \varphi - \gamma \varphi_*] \quad (8\text{б})$$

Прежде всего следует обратить внимание на тот факт, что скорость распространения фронта реакции (скорость топологического солитона) является единственной и полностью определяется микроскопическими константами взаимодействия, а не условиями инициирования реакции (начальными условиями). Эквипотенциальность начального и конечного состояний (условие, необходимое для существования решения типа кинка) является следствием перераспределения энергии между внутри- и межмолекулярными степенями свободы. Действительно, согласно выражению (8а), деформация межмолекулярных связей при  $Y \Rightarrow -\infty$  равна

$$\chi_y = -\varphi_* \beta (v_*^2 - v_0^2)^{-1} \neq 0$$

Таким образом, энергия реакции переходит в энергию деформации межмолекулярных связей и кинетическую энергию. Именно баланс обмена

<sup>1</sup> Заметим, что при выполнении неравенства  $J\omega < |U'(\varphi_*)/\varphi_*|$  скорость топологического солитона оказывается сверхзвуковой:  $v_* > v_0$  [13, 14].

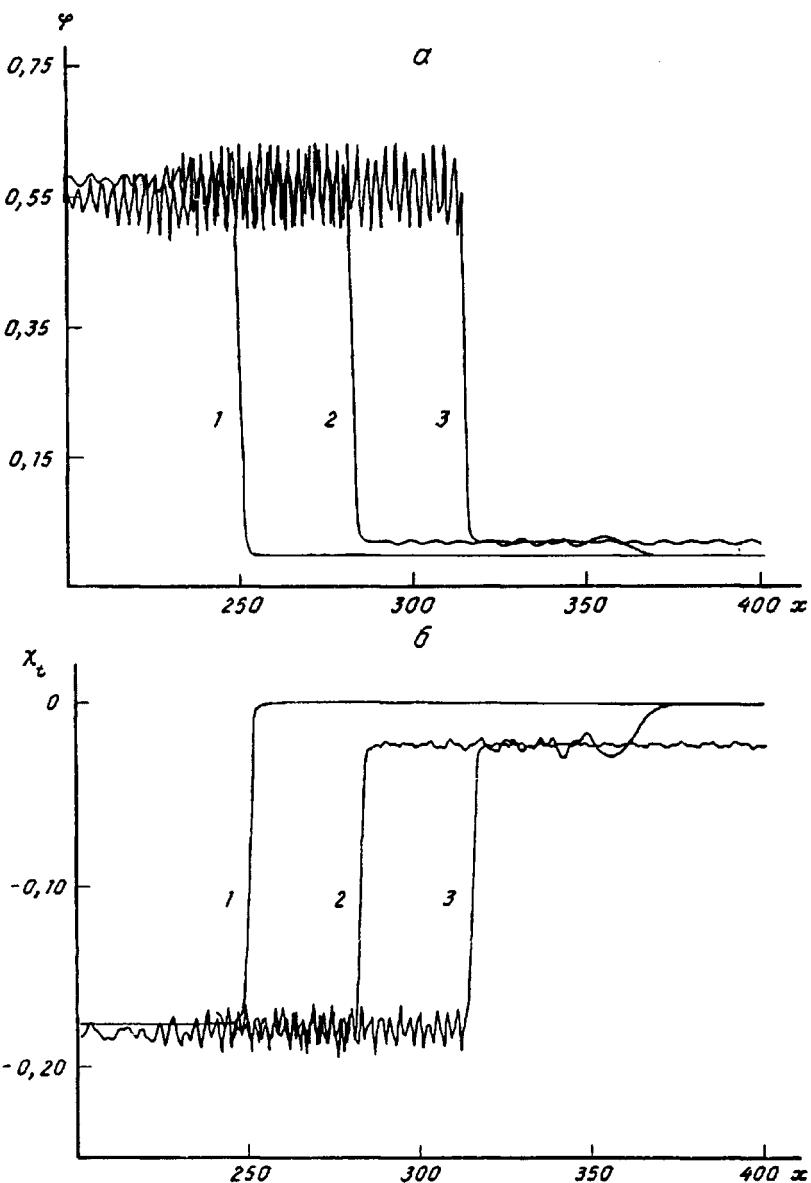


Рис. 3. Профиль координаты реакции в различные моменты времени при начальных условиях в виде реакционного кинка (8) и (8а) (а) и соответствующая деформация центров масс (б).  $x$  — координата вдоль оси молекулы

энергиями и является причиной выделенности скорости топологического солитона. Заметим, что, поскольку возбуждение подобного типа является элементарным нелинейным возбуждением, описывающим переход мономер — полимер, его энергия и импульс являются минимальными для инициирования реакции.

Из выражения (6б) для коэффициента  $q(v)$  следует, что при скоростях  $v_* < v < v_m$  решениями уравнения (5) являются нетопологические солитоны, начальное и конечное состояния которых совпадают  $\varphi(\pm\infty) = 0$ , поэтому они не могут описывать процесс распространения реакции. Кроме того, из результатов численного моделирования детонации [10—12] и распростра-

нения ударных волн [9] известно, что произвольное начальное возмущение с течением времени распадается на серию элементарных возбуждений, которые являются «собственными модами» системы. Так как скорости нетопологических солитонов выше скорости реакционного кинка, со временем они «убегают» вперед, образуя сложную структуру впереди фронта реакции.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В рамках консервативной молекулярной динамики проводился численный расчет временной эволюции системы, описываемой уравнениями движения, вытекающими из гамильтониана (1) со следующими начальными условиями:

$$\begin{aligned}\varphi(i) &= 0,5\varphi.\{1 - \text{th}[(i - n_0)/w]\} \\ \frac{d}{dt}\varphi(i) &= 0,5v_*\varphi.w^{-1} \operatorname{sech}^2((i - n_0)/w) \\ \chi(i) &= 0,5(v_0^2 - v_*^2)^{-1}\{\beta\varphi.(i) - \varphi.\beta w \ln[\operatorname{ch}((i - n_0)/w)] - 2\gamma\varphi(i)\} \\ \frac{d}{dt}\chi(i) &= -v_*(v_0^2 - v_*^2)^{-1}[\beta\varphi(i) - \gamma\varphi_x(i)]\end{aligned}\quad (9)$$

Эти условия соответствуют кинковому решению (8, 8а) уравнений движения, и  $n_0$  — номер частицы, на которой локализован центр кинка. Интегрировалась система уравнений для 1000 частиц (500 мономерных звеньев) с относительной точностью  $\leq 10^{-5}$ . На рис. 3, а показан профиль координаты реакции  $\varphi(Y)$  в разные моменты времени. При этом центр кинка первоначально локализован на  $n_0 = 250$  звене цепи, имеет ширину  $\sim 1$  звена и движется направо вдоль цепи со скоростью  $\sim 5$  единиц длины в единицу времени, что составляет  $\sim 1/3$  от скорости звука<sup>2</sup>. В таблице приведены значения параметров кинка, полученные в результате численного моделирования и рассчитанные в рамках континуальной модели. Из сравнения видно, что дискретность моделируемой системы существенно не влияет на параметры фронта. Из рис. 3, б, где представлена временная эволюция производной акустической координаты, которая соответствует изменению расстояния между центрами масс мономерных звеньев, видно, что эта характеристика процесса также мало отличается от ее континуального аналога.

Сравнение профилей координаты реакции в различные моменты времени с длинноволновым решением (рис. 3, а, кривая 1) показывает, что фронт реакции распространяется без заметного искажения с постоянной скоростью; основное отличие от континуального решения — возникновение малых (поправка 10—15%) осцилляций на переднем крае фронта, которые не разрушают общего кинкового сценария процесса. Также видно, что впереди реакционного кинка распространяется звуковая волна, появление которой связано с тем, что дискретное решение не вполне соответствует своему континуальному аналогу. Таким образом, можно утверждать, что, хотя дискретность моделируемой системы вносит некоторые поправки, в первом приближении континуальная модель вполне адекватно описывает распространение фронта реакции. Устойчивость полученного решения по отношению к слабым внешним возмущениям была проверена путем наложения максвелловского распределения по скоростям, соответствующего некоторой температуре, на

<sup>2</sup>При используемых значениях параметров  $M \sim 500$  а.е.м.,  $a \sim l \sim 5 \text{ \AA}$  и  $k_1 - k_3 \sim 1 \text{ эВ/}\text{\AA}^2$ , скорость звука  $v_0 \sim 1000 \text{ м/с}$  и скорость кинка  $v_* \sim 400 \text{ м/с}$ .

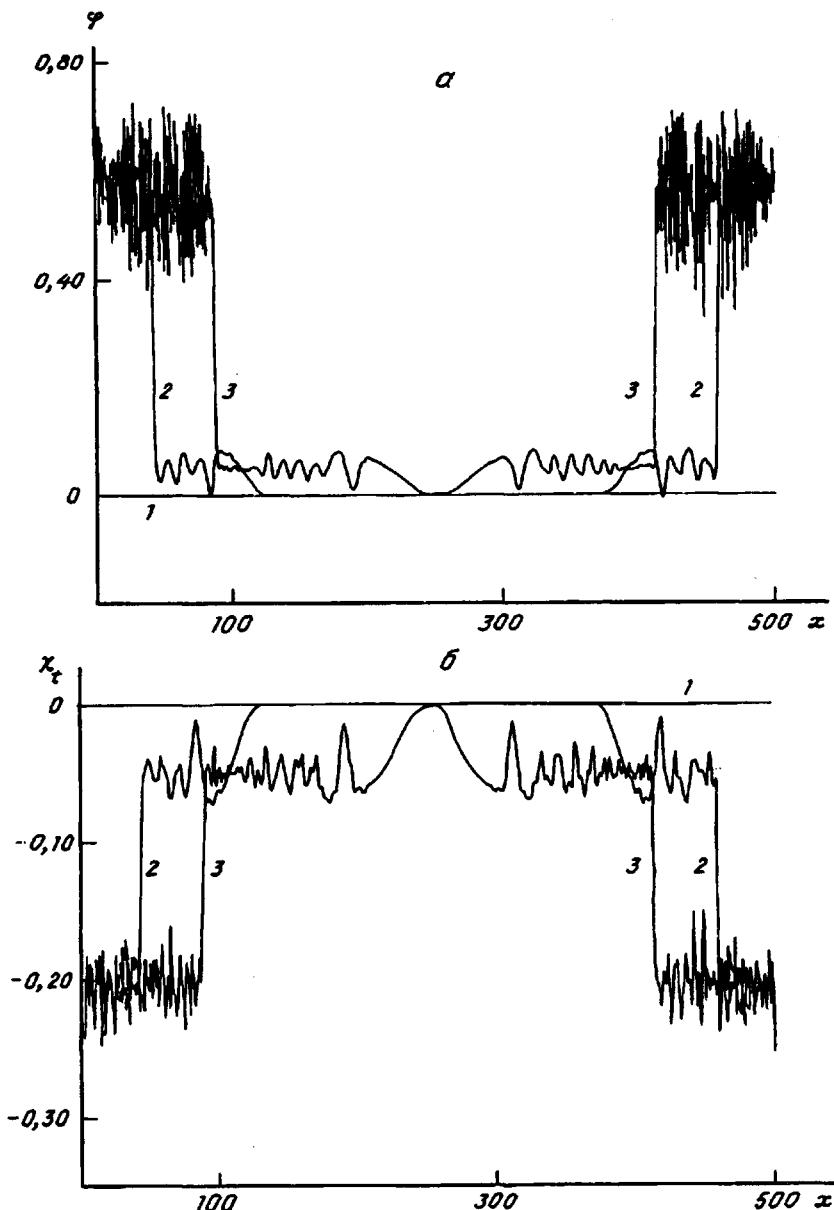


Рис. 4. Профиль координаты реакции в различные моменты времени при «иницировании» реакции силой, приложенной к обоим концам мономерной цепи (а), и соответствующая деформация центров масс (б)

начальные условия. Оказалось, что введение такого возмущения не только не разрушает профиль кинка, но и не изменяет его параметры. Варьирование параметров гамильтониана (1) вызывает, в соответствии с предсказаниями теории, изменение ширины кинка и его скорости движения.

Кинк (8) и (8а) соответствует единственной траектории в фазовом пространстве системы. Применимость рассматриваемой модели к описанию процесса полимеризации зависит от ответа на вопрос — при каких начальных условиях возможно формирование подобного решения? Результаты численного моделирования показывают, что внешняя сила, приложенная к концам

мономерной цепи, приводит к образованию топологического солитона, если ее величина превышает некоторое пороговое значение  $F_c$  (в выбранных единицах  $F_c = 9,55$ ), а время действия силы больше нескольких периодов собственных колебаний. В этом случае в системе формируются два топологических солитона (силы прикладываются к обоим концам цепочки), движущихся навстречу друг другу и не отличающихся от солитонов, соответствующих начальным условиям (8) и (8а). После «выключения» силы профили кинков и скорости их движения сохраняются. Временная эволюция полученных решений представлена на рис. 4. Если приложенная сила заметно превышает пороговое значение, то избыточная энергия начального возмущения излучается в виде волн, распространяющихся впереди фронта реакции. Существенным является тот факт, что амплитуда и скорость реакционного кинка не зависят от условий его формирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные результаты работы и вытекающую из них динамическую концепцию полимеризации диацетилена в твердой фазе. Данные аналитического исследования и численного моделирования распространения фронта реакции показывают, что существует элементарное нелинейное возбуждение, имеющее вид топологического солитона, которое описывает распространение фронта реакции в мономерном кристалле. Существенно при этом, что такое решение является единственным, а его характеристики — скорость, амплитуда и ширина — определяются микроскопическими параметрами среды. Природа селективности заключается в балансе энергий между реакционной степенью свободы и сопровождающей ее деформацией межмолекулярных связей. Хотя полученное решение соответствует единственной траектории в фазовом пространстве и, на первый взгляд, требует весьма специфических начальных условий, оказывается, что формирование реакционного кинка может происходить при реалистичных начальных возмущениях, если амплитуда и время действия последних превышают пороговые значения.

Из анализа результатов настоящей работы вытекает следующая концепция полимеризации диацетилена. Первая стадия процесса, т. е. инициирование, связана, по-видимому, с тепловыми флуктуациями и приводит к формированию критических начальных условий, необходимых для образования топологического солитона, описывающего распространение фронта реакции. Следующей стадией является процесс роста цепи, который в рамках данной модели рассматривается как движение топологического солитона. Данный процесс чисто динамический и не требует энергии активации. Таким образом, его следует рассматривать как один элементарный акт, а не совокупность актов присоединения мономеров к растущей цепи. В этом состоит основное отличие рассматриваемого процесса полимеризации в твердой фазе от аналогичных процессов в газах и жидкостях. И, наконец, третьей стадией является обрыв цепи, т. е. торможение и остановка фронта. В существующих на сегодняшний день моделях предполагается, что обрыв цепи связан с несоизмеримостью мономерной и растущей полимерной фаз. С точки зрения динамической концепции роста цепи этот подход получает новое подтверждение. Обратим внимание на тот факт, что решение в виде топологического солитона (выражения (8) и (8а)) предполагает непрерывность полимерной цепи за фронтом реакции. Условие сохранения такой непрерывности приводит к меньшим временам жизни кинка при малых конверсиях, когда кристалл структурно изоморфен мономерному, и к большим временам жизни при высоких конверсиях, когда кристаллическая решетка релаксирует к полимерной. Такое представление о механизме

обрыва цепи находится в полном соответствии с наблюдаемым ММР на начальной и конечной стадиях полимеризации образца. Кроме того, в рамках предлагаемой динамической модели находят объяснения и некоторые другие экспериментальные результаты [2—4]. Действительно, поскольку характеристики реакционного кинка (ширина, скорость движения) сильно зависят от параметров дискретного гамильтониана (1), которые в свою очередь определяются химической природой мономерных диацетиленов, то естественно ожидать различие в скоростях распространения реакции для химически различных, но структурно изоморфных кристаллов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Зависимость параметров модели от жесткостей межмолекулярных потенциалов и параметров кристаллической решетки

$$C_1 = \frac{1}{2} \{k_2 + k_3 + k_1 (a + l \cos \Phi)^2 / L^2\}$$

$$C_2 = \frac{1}{4} l^2 \sin^2 \Phi \left\{ \frac{1}{2} (k_2 + k_3) + k_1 a^2 / L^2 \right\}$$

$$C_3 = \frac{1}{8} l^2 [-\cos^2 \Phi (k_2 + k_3) + k_1 (1 + 3a^2 \sin^2 \Phi / L^2)]$$

$$C_4 = \frac{1}{2} l \sin \Phi (k_3 - k_2)$$

$$C_5 = \frac{1}{4} l \sin \Phi [l + a (a + l \cos \Phi) / L^2],$$

где  $a$  — равновесное расстояние для потенциалов с жесткостями  $k_2, k_3$ ;  $L^2 = l^2 + a^2 + 2la \cos \Phi$  — равновесное расстояние для нелокального потенциала  $k_1$ ;

$$\omega_0^2 = \frac{2a^2}{M_t} C_1, \quad \gamma = \frac{2a^2}{M_t} (C_4 - \frac{1}{2} C_5), \quad \omega = \frac{2}{M_t} C_3,$$

$$\alpha = \frac{a^2}{J} - (C_3 - 4C_2), \quad \beta = \frac{2a}{M_t} C_5$$

Здесь  $J = \frac{1}{2} M_t l^2$  — момент инерции мономерного фрагмента

$$A = 67,5 \text{ эВ/рад}^4 \quad k_1 = 0,92 \text{ эВ/}\overset{\circ}{\text{A}}^2$$

$$B = 57,5 \text{ эВ/рад}^3 \quad k_2 = 0,50 \text{ эВ/}\overset{\circ}{\text{A}}^2$$

$$C = 10,0 \text{ эВ/рад}^2 \quad k_3 = 0,53 \text{ эВ/}\overset{\circ}{\text{A}}^2$$

$$M = 500 \text{ а.е.м.}$$

$$l = 5 \text{ \AA}$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegner G. // Z. Naturforsch. B. 1969. V. 24. № 5. P. 824.
2. Lochner K., Hinrichsen Th., Hofberger W., Bassler H. // Phys. Stat. Sol. A. 1978. V. 50. № 1. P. 95.
3. Kronke C., Enkelmann V., Wegner G. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 71. № 1. P. 38.
4. Ando D. J., Bloor D., Hubble C. L., Williams R. L. // Makromol. Chem. 1980. B. 181. № 2. P. 453.
5. Бишоп А. // Солитоны в действии. М., 1981. С. 72.
6. Walker F. E. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. № 11. P. 5548.

7. Ениколопян Н. С., Маневич Л. И., Смирнов В. В.//Хим. физика. 1991. Т. 10. № 4. С. 389.
8. Ферми Э., Паста Дж., Улан С.//Э. Ферми. Избранные труды. Т. 2. М., 1977. С. 643.
9. Беттхех Дж., Паузлл Дж.//Солитоны в действии. М., 1981. С. 269.
10. Peyrard M., Odiot S., Lavenir E., Schur J. M.//J. Appl. Phys. 1985. V. 57. № 5. P. 2626.
11. Lambracos S. G., Peyrard M., Oran E., Boris J. P.//Phys. Rev. B. 1989. V. 3. № 2. P. 993.
12. Громов Л. А., Смирнов В. В., Маневич Л. И., Ениколопян Н. С.//Докл. АН СССР. 1990. Т. 309. № 3. С. 350.
13. Manevitch L. I., Smirnov V. V.//Phys. Lett. A. 1992. V. 165. P. 427.
14. Смирнов И. И., Маневич Л. И.//Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9.

Институт химической физики  
Российской академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
17.02.1992

T. Yu. Astakhova, G. A. Vinogradov, L. I. Manevich,  
V. V. Smirnov

**SOLID-PHASE POLYMERIZATION OF DIACETYLENES:  
DYNAMICS OF THE REACTION FRONT**

**S u m m a r y**

The model of the solid-phase topochemical polymerization of diacetylenes based on the nonlinear dynamics of the biatomic molecular chain is discussed. The elementary act of the polymer molecule propagation is considered as the motion of the topological soliton describing the monomer — polymer transition. In the framework of the continual approximation the equation for the reaction coordinate is derived and its analytical solution is found. Characteristics of the reaction front (the rate of motion and width) are functions of the microscopic parameters of the medium and don't depend on initial conditions. Results of computer simulation coincide with those of analytical calculations and show that the formation of the polymerization front is possible for rather real initial conditions.