

УДК 541.64.539.2

СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ: РОЛЬ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ СОЛИТОНОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ¹

© 1998 г. А. В. Савин*, Л. И. Маневич**

* Государственный институт физико-технических проблем
119034 Москва, ул. Пречистенка, 13/7

** Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косякова, 4

Поступила в редакцию 25.09.97 г.

Принята в печать 15.01.98 г.

Проведено численное моделирование динамики термализованной цепи кристаллического полиэтилена в приближении неподвижных соседних цепей. Методом молекулярной динамики исследовано образование локальных топологических дефектов при повышении температуры. Показано, что тепловые колебания цепи приводят к возникновению только одного типа дефектов (топологических солитонов), соответствующих растяжению (сжатию) зигзага цепи на половину периода с одновременным закручиванием на 180°. Дефекты образуются как пары разнознаковых топологических солитонов и перемещаются по цепи как свободные броуновские частицы. Концентрация дефектов начинает резко расти вблизи точки плавления кристалла.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия все большее внимание привлекают локализованные возбуждения солитонного типа, роль которых в различных релаксационных и деформационных процессах проявляется все более отчетливо [1–5]. В терминах статистических топологических солитонов естественным образом изучается дефектная структура кристаллов [6, 7], а их подвижность определяет специфический “солитонный вклад” в термодинамику и кинетику полимерного кристалла.

Между тем теоретический анализ самих солитонных возбуждений с учетом реальной структуры образующих кристалл макромолекул представляет значительные трудности, обусловленные нелинейностью уравнений динамики в сочетании с многокомпонентностью системы. По этой причине обычно рассматривались схематические модели полимерных цепей, допускающие сведение к однокомпонентной системе. Отмеченные трудности были успешно преодолены при анализе изолированной полимерной цепи [8, 9] благодаря использованию численно-вариационного метода нахождения солитонных решений [10, 11]. В настоящей работе проведено моделирование динамики термализованной цепи кристаллического ПЭ в приближении неподвижных соседних цепей. В рамках реалистической моде-

ли, учитывающей как деформации валентных связей, валентных и торсионных углов, так и межмолекулярное взаимодействие соседних цепей, изучен механизм термически активированного рождения топологических солитонов и исследована устойчивость солитонов по отношению к тепловым колебаниям цепи.

МОДЕЛЬ

Каждая отдельная макромолекула ПЭ (CH_2)_n в кристалле находится в конформации *транс*-зигзаг, т.е. ее скелет имеет плоскую зигзагообразную структуру, которая характеризуется шагом $r_0 = 1.53 \text{ \AA}$ (равновесной длиной валентной связи $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$) и углом зигзага $\theta_0 = 113^\circ$ (равновесным валентным углом $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$).

Поскольку при исследовании низкоэнергетических нелинейных динамических процессов движение атомов водорода относительно основной цепи не является существенным, в дальнейшем воспользуемся приближением объединенных атомов и будем считать каждую группу CH_2 одной частицей. В таком приближении орторомбическую решетку получить нельзя, устойчивой будет только моноклинная решетка [12]. В связи с этим как модельную систему мы рассмотрим моноклинную решетку с периодами

$$a' = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2}, \quad b' = a, \quad c' = c,$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 95-03-09026, 97-02-17825).

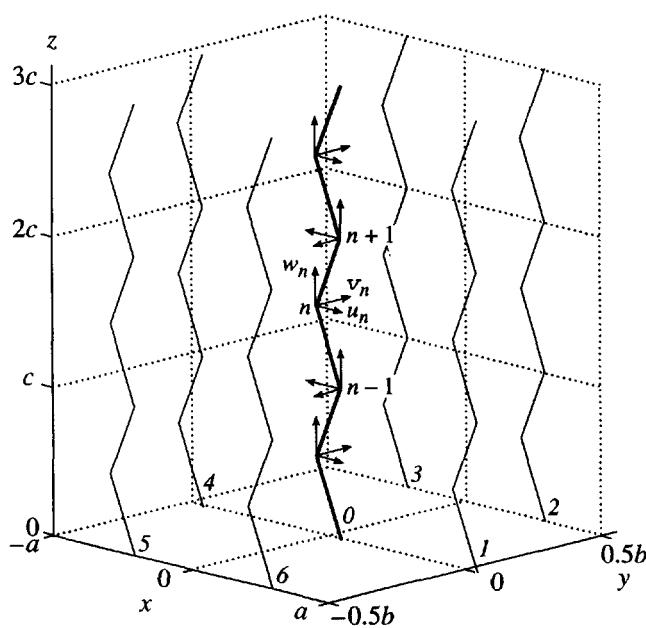


Рис. 1. Схематическое представление кристаллического ПЭ. Показан центральный *транс*-зигзаг (0) и шесть ближайших к нему цепей (1–6). Для центральной цепи даны локальные системы координат.

где параметры системы $a = 4.51 \text{ \AA}$, $b = 7.031 \text{ \AA}$, $c = 2\rho_0 \sin(\theta_0/2) = 2.552 \text{ \AA}$ обеспечивают плотность, близкую к реальной [12].

Схематически такая структура кристалла представлена на рис. 1. Все макромолекулы находятся в параллельных плоскостях. Структура кристалла полностью задается углом зигзага и тремя параметрами a , b , c . Рассмотрим отдельную молекулу ПЭ. Выберем систему координат так, чтобы в положении равновесия узлы *транс*-зигзага имели координаты

$$x_n^{(0)} = (-1)^n l_x / 2, \quad y_n^{(0)} = 0, \quad z_n^{(0)} = n l_z$$

Здесь $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – номер узла цепи, $l_x = \rho_0 \cos(\theta_0/2)$ – поперечный, $l_z = c/2 = \rho_0 \sin(\theta_0/2)$ – продольный шаги зигзага. Пронумеруем шесть ближайших молекулярных цепей кристалла против часовой стрелки, как показано на рис. 1. Тогда, n -й узел k -й цепи в положении равновесия будет иметь координаты

$$x_n^{(k)} = x_n^{(0)} + e_x^{(k)}, \quad y_n^{(k)} = y_n^{(0)} + e_y^{(k)}, \quad z_n^{(k)} = z_n^{(0)},$$

где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $k = 1, 2, \dots, 6$,

$$e_x^{(1)} = a, \quad e_x^{(2)} = \frac{1}{2}a, \quad e_x^{(3)} = -\frac{1}{2}a, \quad e_x^{(4)} = -a,$$

$$e_x^{(5)} = -\frac{1}{2}a, \quad e_x^{(6)} = \frac{1}{2}a,$$

$$e_y^{(1)} = 0, \quad e_y^{(2)} = \frac{1}{2}b, \quad e_y^{(3)} = \frac{1}{2}b, \quad e_y^{(4)} = 0,$$

$$e_y^{(5)} = -\frac{1}{2}b, \quad e_y^{(6)} = -\frac{1}{2}b.$$

В дальнейшем будем рассматривать динамику только центральной цепи ($k = 0$) и учитывать ее взаимодействие с шестью соседними цепями ($k = 1, 2, \dots, 6$), которые будем считать неподвижными (приближение неподвижных соседей). Удобно от абсолютных координат n -го звена нулевого *транс*-зигзага x_n , y_n , z_n перейти к относительным координатам

$$u_n = (-1)^{n+1} (x_n - x_n^{(0)}), \quad v_n = (-1)^{n+1} y_n, \\ w_n = z_n - z_n^{(0)}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots .$$

Схематически локальные системы координат даны на рис. 1.

Гамильтониан цепи можно записать следующим образом:

$$H = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} M (\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2 + \dot{w}_n^2) + V(\rho_n) + U(\theta_n) + \right. \\ \left. + W(\delta_n) + Z(u_n, v_n, w_n) \right\}, \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает кинетическую энергию n -го узла, второе – энергию деформации n -й валентной связи, третье – энергию деформации n -го валентного угла, четвертое – энергию деформации n -го торсионного угла, а последнее – энергию взаимодействия n -го узла с шестью соседними цепями (потенциал подложки); $M = 14m_p$ – масса одного звена цепи (m_p – масса протона). Длина n -й валентной связи

$$\rho_n = (a_{n,1}^2 + a_{n,2}^2 + a_{n,3}^2)^{1/2}$$

Здесь $a_{n,1} = u_n + u_{n+1} - l_x$, $a_{n,2} = v_n + v_{n+1}$, $a_{n,3} = w_{n+1} - w_n + l_z$.

косинус n -го валентного угла

$$\cos(\theta_n) = \\ = (a_{n-1,1}a_{n,1} + a_{n-1,2}a_{n,2} - a_{n-1,3}a_{n,3})/\rho_{n-1}\rho_n,$$

а косинус n -го торсионного угла

$$\cos(\delta_n) = \\ = (-b_{n,1}b_{n+1,1} - b_{n,2}b_{n+1,2} + b_{n,3}b_{n+1,3})/\beta_n\beta_{n+1},$$

где

$$b_{n,1} = a_{n-1,2}a_{n,3} + a_{n,2}a_{n-1,3}$$

$$b_{n,2} = a_{n-1,1}a_{n,3} + a_{n,1}a_{n-1,3}$$

$$b_{n,3} = a_{n-1,2}a_{n,1} - a_{n,2}a_{n-1,1}$$

$$\beta_n = (b_{n,1}^2 + b_{n,2}^2 + b_{n,3}^2)^{1/2}$$

Следуя работам [13, 14], примем потенциалы валентной связи, валентного и торсионного углов в виде

$$V(\rho_n) = D_0 \{1 - \exp[-\alpha(\rho - \rho_0)]\}^2$$

$$U(\theta_n) = \frac{1}{2}\gamma(\cos\theta - \cos\theta_0)^2$$

$$W(\delta_n) = C_1 + C_2 \cos\delta_n + C_3 \cos 3\delta_n,$$

где параметры $D_0 = 334.72$ кДж/моль, $\alpha = 1.91 \text{ \AA}^{-1}$, $\gamma = 130.122$ кДж/моль, $C_1 = 8.37$, $C_2 = 1.675$, $C_3 = 6.695$ кДж/моль.

Потенциал подложки $Z(u, v, w)$ в гамильтониане (1) задается бесконечным рядом

$$Z_\infty(u, v, w) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=1}^6 V_{LJ}(r_{k,n}), \quad (2)$$

где потенциал Ленарда–Джонса

$$V_{LJ}(r_{k,n}) = 4\epsilon[(\sigma/r_{k,n})^{12} - (\sigma/r_{k,n})^6]$$

описывает взаимодействие нулевого узла центральной цепи с n -м узлом k -й цепи; межузловое расстояние

$$r_{k,n} = [(u + x_n^{(k)} - l_x/2)^2 + (v + y_n^{(k)})^2 + (w - z_n^{(k)})^2]^{1/2}$$

Согласно работе [13], параметры потенциала Ленарда–Джонса $\sigma = 3.8 \text{ \AA}$, $\epsilon = 0.4937$ кДж/моль. Потенциал (2) является периодической функцией по переменной w с периодом $2l_z$.

При численном исследовании динамики использование бесконечного ряда (2) нецелесообразно, так как степенное убывание его членов делает необходимым суммирование по большому числу индексов ($-50 \leq n \leq 50$), что приводит к неправданно большим затратам машинного времени. Поэтому в качестве потенциала подложки используем более простой аналитический потенциал

$$Z(u, v, w) = \epsilon_w \sin^2(\pi w/l_z) + \\ + \frac{1}{2}K_u[1 + \epsilon_u \sin^2(\pi w/l_z)] \times \\ \times \left\{ u - \frac{1}{2}l_x[1 - \cos(\pi w/l_z)] \right\}^2 \times \\ \times \frac{1}{2}K_v[1 + \epsilon_v \sin^2(\pi w/l_z)]v^2 \quad (3)$$

Двумерная форма этого потенциала впервые была использована в работе [15] при обобщении модели Френкеля–Конторовой на зигзагообразные молекулярные цепи.

Потенциал (3) является периодическим по переменной w с периодом $2l_z$. Точки минимума потенциала совпадают с положениями узлов *транс*-зигзага в недеформированном кристалле.

Большое число свободных параметров в выражении (3) ($\epsilon_u, \epsilon_v, \epsilon_w, K_u, K_v$) позволяет достаточно точно аппроксимировать им потенциал (2). Рассмотрим продольное смещение и вращение вокруг оси $x = 0, y = 0$ *транс*-зигзага. Локальные координаты узлов цепи будут зависеть от угла поворота ϕ

$$u(\phi) = \frac{1}{2}l_x \cos\phi, \quad v(\phi) = \frac{1}{2}l_y \sin\phi$$

Для нахождения значений свободных параметров потенциала (3) решим задачу на минимум

$$\left\{ \int_0^{2\pi l_z} \int_0^{\pi} [Z(u(\phi), v(\phi), w) - Z_\infty(u(\phi), v(\phi), w) + Z_0]^2 d\phi dw \right\}^{1/2} \rightarrow \min_{\epsilon_u, \epsilon_v, \epsilon_w, K_u, K_v}, \quad (4)$$

где $Z_0 = Z_\infty(0, 0, 0)$.

Численное решение задачи (4) показало, что погрешность аппроксимации бесконечного ряда (2) аналитическим потенциалом (3) минимальна при значении параметров $\varepsilon_u = -0.0674265$ кДж/моль, $\varepsilon_v = 0.0418353$ кДж/моль, $\varepsilon_w = 0.1490124$ кДж/моль, $K_u = 2.169513$ кДж/Å моль², $K_v = 13.683865$ кДж/Å моль². Эта минимальная погрешность оценивается следующим двойным интегралом:

$$\frac{1}{4\pi l_z} \int_0^{2\pi l_z} \int_0^{\pi} |Z(u(\phi), v(\phi), w) - Z_\infty(u(\phi), v(\phi), w) + Z_0| d\phi dw = 0.02833 \text{ кДж/моль}$$

СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ ЦЕПИ

Рассмотрим возможные топологические дефекты *транс*-зигзага. Из рис. 1 видно, что *транс*-зигзаг может быть переведен сам в себя тремя изометрическими преобразованиями: сдвигом по оси *z* на один период зигзага $w = 2l_z$; сдвигом на половину периода $w = l_z$ и поворотом всей цепи вокруг оси *z* на угол $\phi = \pi$; поворотом цепи на угол $\phi = 2\pi$. Первому преобразованию в пространстве (*w*, ϕ) соответствует переход из точки $(0, 0)$ в точку $(2l_z, 0)$, второму – переход из точки $(0, 0)$ в точку (l_z, π) , а третьему – переход из точки $(0, 0)$ в точку $(0, 2\pi)$. Все остальные изометрические преобразования, сохраняющие форму *транс*-зигзага неизмененной, будут композициями этих трех и трех обратных к ним преобразований. Вследствие этого возможны только три основных типа локальных топологических дефектов: чистое растяжение (сжатие) *транс*-зигзага; растяжение (сжатие) в комбинации с закручиванием; чистое закручивание.

Определим угол вращения *n*-го звена цепи

$$\phi_n = \arg[l_x - u_n - u_{n+1} + i(v_n + v_{n+1})]$$

(*i* – мнимая единица). Топологический заряд дефекта следует рассматривать как двумерный вектор $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$, где

$$q_1 = (w_{+\infty} - w_{-\infty})/2l_z, \quad q_2 = (\phi_{+\infty} - \phi_{-\infty})/2\pi$$

Тогда дефект первого типа будет иметь топологический заряд $\mathbf{q} = (1, 0)$ ($\mathbf{q} = (-1, 0)$), второго – $\mathbf{q} = (0.5, \pm 0.5)$ ($\mathbf{q} = (-0.5, \pm 0.5)$), а третьего $\mathbf{q} = (0, \pm 1)$.

Для нахождения стационарного дефекта (солитона) с топологическим зарядом $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$ нужно решить задачу на условный минимум

$$E = \sum_{n=2}^{N-1} [V(\rho_n) + U(\theta_n) + W(\delta_n) + Z(u_n, v_n, w_n)] \rightarrow \min_{u_2, v_2, w_2, \dots, u_{N-1}, v_{N-1}, w_{N-1}}, \quad (5)$$

с граничными значениями

$$u_1 = 0, \quad v_1 = 0, \quad w_1 = 0 \\ u_N = l_x(1 - \cos 2q_2\pi)/2, \quad v_N = 0, \quad w_N = 2l_z q_1 \quad (6)$$

Примем число звеньев цепи $N = 500$ и решим задачу на условный минимум (5), (6) методом сопряженных градиентов. Каждое решение задачи $\{u_n^0, v_n^0, w_n^0\}_{n=1}^N$ соответствует топологическому солитону с энергией E и среднеквадратичной шириной, измеренной в периодах цепи

$$D = 2 \sqrt{\sum_{n=1}^N (n - n_c)^2 p_n},$$

где точка

$$n_c = \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^N n p_n$$

задает положение центра солитона. Последовательность

$$p_n = (w_{n+1} - w_n)/C \quad \text{при } q_2 = 0 \\ p_n = (\phi_{n+1} - \phi_n)/C \quad \text{при } q_2 \neq 0$$

Здесь постоянная C определяется из условия нормировки

$$\sum_{n=1}^N p_n = 1$$

Определим величины, характеризующие амплитуды деформаций цепи в области локализации солитона, а именно, максимальные деформации валентной связи

$$\Delta\rho = \max_{n=1, 2, \dots, N} |\rho_n - \rho_0|,$$

валентного угла

$$\Delta\theta = \max_{n=1, 2, \dots, N} |\theta_n - \theta_0|$$

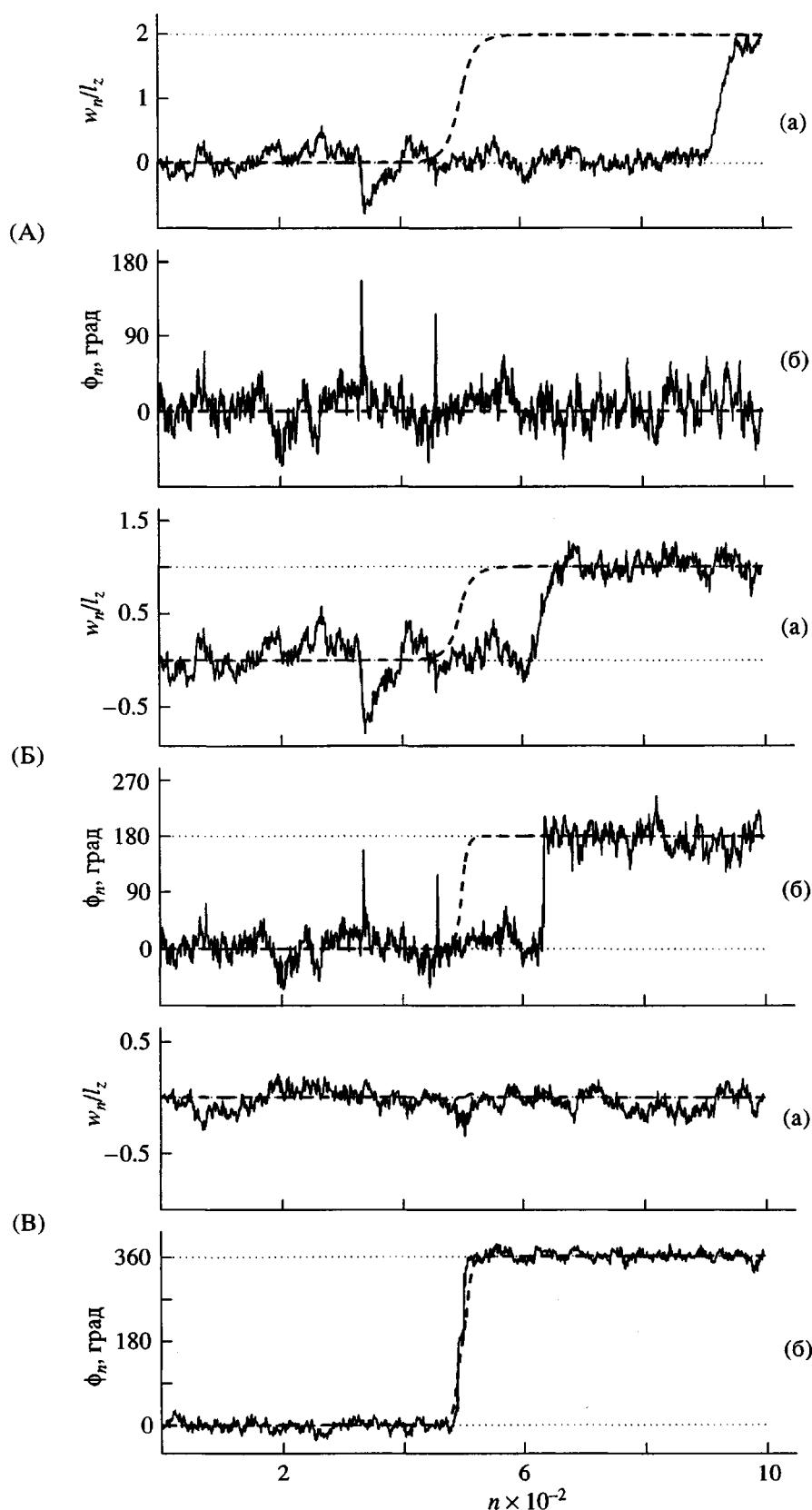


Рис. 2. Профиль топологического солитона с зарядом $\mathbf{q} = (1, 0)$ (А), $(0.5, 0.5)$ (Б) и (0.1) (В) по компонентам w_n (а) и ϕ_n (б) в начальный момент времени $t = 0$ (штриховые кривые) и при $t = 1000$ пс (сплошные). Температура термостата 300 (А, Б) и 100 К (В).

Таблица 1. Значения энергии E , ширины D , максимальной деформации валентной связи $\Delta\rho$, валентного $\Delta\theta$, и торсионного $\Delta\delta$ углов для локального дефекта с топологическим зарядом $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$

q_1	q_2	E , кДж/моль	D	$\Delta\rho, \text{ \AA}$	$\Delta\theta, \text{ град}$	$\Delta\delta, \text{ град}$
1	0	43.792	50.84	0.00986	6.38	0
-1	0	46.056	49.97	0.00960	6.22	0
0.5	± 0.5	39.026	19.29	0.00466	4.67	11.12
-0.5	± 0.5	41.892	19.61	0.00651	2.68	12.21
0	± 1	73.792	25.977	0.00119	1.142	13.10

и торсионного угла

$$\Delta\delta = \max_{n=1, 2, \dots, N} |\delta_n - \pi|$$

Вид стационарного солитона с топологическим зарядом $\mathbf{q} = (q_1, q_2) = (1, 0)$ представлен на рис. 2A. Солитон имеет форму кинка по компоненте w_n . Все частицы цепи остаются в одной плоскости ($\phi_n \equiv 0$), а в области локализации солитона происходит растяжение цепи.

Солитон с зарядом $\mathbf{q} = (0.5, 0.5)$ имеет форму кинка по компонентам w_n и ϕ_n (рис. 2B). В области локализации солитона происходят растяжение и кручение зигзага.

Солитон с зарядом $\mathbf{q} = (0, 1)$ имеет форму кинка лишь по компоненте ϕ_n (рис. 2B). В области локализации солитона происходит только перекручивание цепи на 360° .

Значения энергии E , ширины D , максимальных деформаций $\Delta\rho$, $\Delta\theta$, $\Delta\delta$ для солитона с топологическим зарядом $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$ даны в табл. 1. Внутри цепи дефекты первых двух типов (с топологическим зарядом $q_1 \neq 0$) могут образовываться только как пары разнознаковых солитонов, суммарный топологический заряд которых равен нулю. Сумма энергий $\Delta E = E_{-\mathbf{q}} + E_{\mathbf{q}}$ дает оценку снизу энергии образования пары солитонов с топологическими зарядами \mathbf{q} и $-\mathbf{q}$. Энергия образования пары солитонов первого типа $\Delta E = 89.848$ кДж/моль немного больше энергии образования пары солитонов второго типа $\Delta E = 80.918$ кДж/моль.

Солитоны третьего типа (заряд $\mathbf{q} = (0, \pm 1)$) не являются в полном смысле топологическими, для их образования достаточно нужным образом перекрутить только конечное число звеньев *транс*-зигзага (закручивание одного звена на 360° эквивалентно отсутствию кручения). Для их форми-

рования не требуется присутствия пары солитонов с нулевым суммарным топологическим зарядом. Они могут возникать поодиночке. Поэтому энергия стационарного состояния солитона в этом случае дает оценку снизу энергии его образования.

ДИНАМИКА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ В ТЕРМАЛИЗОВАННОЙ ЦЕПИ

Динамику термализованной цепи из N молекул можно описать системой уравнений Ланжевена

$$\begin{aligned} M\ddot{\boldsymbol{u}}_n &= -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{u}_n} + \boldsymbol{\xi}_n - \Gamma M\dot{\boldsymbol{u}}_n \\ M\ddot{\boldsymbol{v}}_n &= -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{v}_n} + \boldsymbol{\eta}_n - \Gamma M\dot{\boldsymbol{v}}_n \\ M\ddot{\boldsymbol{w}}_n &= -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{w}_n} + \boldsymbol{\zeta}_n - \Gamma M\dot{\boldsymbol{w}}_n \\ n &= 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (7)$$

где гамильтониан системы H задается формулой (1); $\boldsymbol{\xi}_n, \boldsymbol{\eta}_n, \boldsymbol{\zeta}_n$ – случайные нормально распределенные силы, описывающие взаимодействие n -й молекулы с термостатом; коэффициент трения $\Gamma = 1/t_r$ (t_r – время релаксации скорости молекулы). Случайные силы $\boldsymbol{\xi}_n, \boldsymbol{\eta}_n, \boldsymbol{\zeta}_n$ имеют корреляционные функции

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\xi}_n(t_1) \boldsymbol{\xi}_m(t_2) \rangle &= \langle \boldsymbol{\eta}_n(t_1) \boldsymbol{\eta}_m(t_2) \rangle = \\ &= \langle \boldsymbol{\zeta}_n(t_1) \boldsymbol{\zeta}_m(t_2) \rangle = 2M\Gamma k_B T \delta_{nm} \delta(t_1 - t_2) \\ \langle \boldsymbol{\xi}_n(t_1) \boldsymbol{\eta}_m(t_2) \rangle &= \langle \boldsymbol{\xi}_n(t_1) \boldsymbol{\zeta}_m(t_2) \rangle = \\ &= \langle \boldsymbol{\eta}_n(t_1) \boldsymbol{\zeta}_m(t_2) \rangle = 0, \quad n, m = 1, 2, \dots, N \end{aligned}$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, T – температура термостата.

Систему уравнений (7) проинтегрируем численно стандартным методом Рунге–Кутта четвертого порядка точности с постоянным шагом интегрирования Δt . При численной реализации дельта-функция $\delta(t) = 0$ при $|t| > \Delta t/2$ и $\delta(t) = 1/\Delta t$ при $|t| < \Delta t/2$, т.е. шаг численного интегрирования будет соответствовать времени корреляции случайной силы. Поэтому для использования уравнения Ланжевена необходимо, чтобы $\Delta t \ll t_r$.

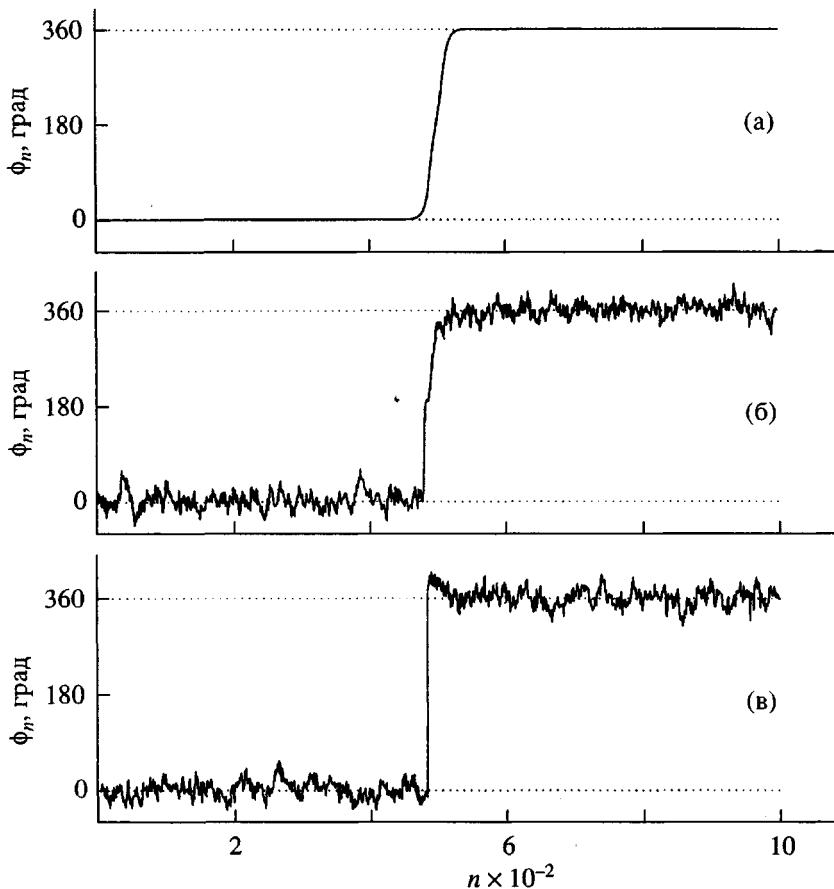


Рис. 3. Разрушение топологического солитона с зарядом $q = (0, 1)$ в термализованной цепи (температура терmostата 300 К). Показан профиль солитона по компоненте ϕ_n в начальный момент времени $t = 0$ (а), при $t = 2$ (б) и 3 пс (в).

В рассматриваемом *транс*-зигзаге скорость длинноволновых плоских акустических фононов [8, 16]

$$v_a = 2\sqrt{K_2/M} \tan(\theta_0/2) / \sqrt{1 + 4\varepsilon \tan(\theta_0/2)} = 7810 \text{ м/с},$$

где постоянная $K_1 = 2D_0\alpha^2 = 405.5$ Н/м – жесткость валентной связи, $K_2 = \gamma \sin^2 \theta_0 = 18.308 \times 10^{-20}$ Дж – жесткость валентного угла, а безразмерный параметр $\varepsilon = K_2/K_1\rho_0^2 = 0.01929$ характеризует отношение жесткости валентного угла к жесткости валентной связи. Скорость v_a незначительно превосходит скорость длинноволновых торсионных фононов [17]

$$v_t = 4l_z\sqrt{K_3/M} = 7613 \text{ м/с}$$

Здесь постоянная $K_3 = (C_2 + 9C_3)\rho_0^2/4l_x^2l_z^2 = 5.184$ Н/м – жесткость торсионного взаимодействия.

Характерным временным масштабом динамики системы является время прохождения звуком одного звена цепи $t_a = l_z/v_a = 0.01633$ пс. Поэтому примем $\Delta t = 0.002$ пс, а время релаксации $t_r = 10t_a = 0.1633$ пс.

Пусть граничные условия в системе уравнений движения (7) соответствуют закрепленным концам цепи, начальные условия – стационарному топологическому дефекту цепи, а число звеньев $N = 1000$.

Очевидно, что дефекты, связанные со сдвигом цепи (топологический заряд $q_1 \neq 0$), устойчивы по отношению к тепловым колебаниям. Эта устойчивость имеет топологическую природу – для их разрушения нужно передвинуть на один ($q_1 = \pm 0.5$) или

Таблица 2. Зависимость среднего значения безразмерной теплоемкости C_E и безразмерной температуры цепи C_T от температуры термостата T

$T, \text{ К}$	C_E	C_T
1	0.9938	0.9942
100	0.9954	0.9936
200	0.9988	0.9939
300	1.0125	1.0024
400	1.0323	1.0025
425	1.0330	0.9941
450	1.0445	0.9943
475	1.0926	0.9939
500	1.1345	1.0016

два ($q_1 = \pm 1$) периода половину цепи. Численное интегрирование системы уравнений движения (7) показало, что тепловые колебания цепи при 300 К приводят лишь к их броуновскому движению по цепи (рис. 2А и 2Б).

Дефекты, связанные только с кручением цепи (топологический заряд $q_1 = 0, q_2 = \pm 1$), уже могут быть неустойчивыми к тепловым колебаниям. Действительно, закручивание одного звена цепи на 360° переводит его в исходное состояние, поэтому для разрушения дефекта кручения достаточно только перекрутить конечное число звеньев. Такие дефекты в термализованной цепи будут иметь конечное время жизни, которое экспоненциально уменьшается с ростом температуры термостата. Численное моделирование динамики показало, что при 100 К дефект с топологическим зарядом $q = (0, \pm 1)$ оставался устойчивым в течение всего времени численного интегрирования $t = 1000$ пс (рис. 2В). При 300 К время жизни дефекта составило только 3 пс. На рис. 3 показан процесс разрушения дефекта. В начальный момент времени $t = 0$ пс дефект имеет гладкую солитонную форму, соответствующую плавному закручиванию *транс*-зигзага (рис. 3а). Тепловые колебания приводят к постепенному уменьшению ширины солитона. При $t = 2$ пс ширина солитона уменьшилась в ~ 2 раза (рис. 3б), а при $t = 3$ пс уже стала равной единице (рис. 3в), что означает исчезновение дефекта (все звенья цепи находятся в эквивалентных состояниях).

ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ ЦЕПИ

Чтобы промоделировать термически активированное образование локальных топологических дефектов в бесконечной цепи, рассмотрим циклическую цепочку из $N = 5000$ звеньев. Пусть в начальный момент времени цепь находится в основном состоянии: $u_n = 0, v_n = 0, w_n = 0, n = 1, 2, \dots, N$. Численно проинтегрируем систему уравнений движения (7) в течение 1000 пс.

Степень термализации цепи удобно охарактеризовать мгновенной безразмерной температурой

$$c_T(t) = \sum_{n=1}^N M(\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2 + \dot{w}_n^2)/3Nk_B T,$$

мгновенной безразмерной теплоемкостью $c_E(t) = H(t)/3Nk_B T$ и их средними значениями

$$C_T = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t c_T(\tau) d\tau, \quad C_E = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t c_E(\tau) d\tau$$

Зависимость C_E и C_T от температуры термостата приведена в табл. 2. Безразмерная температура цепи C_T всегда остается практически равной единице, что свидетельствует о корректности моделирования термализации цепи. Безразмерная теплоемкость монотонно растет с повышением температуры. При малых значениях температуры теплоемкость остается практически равной единице, что указывает на "гармоничность" колебаний молекул цепи. С ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний, и, следовательно, их нелинейность, а повышение C_E отражает все более возрастающий вклад нелинейности в теплоемкость системы.

При 400 К колебания цепи становятся существенно нелинейными (рис. 4). При 425 К в цепи уже образуются локальные топологические дефекты сдвига и кручения (топологические заряды $q = (\pm 0.5, \pm 0.5)$) (рис. 5). Дальнейшее увеличение температуры ведет только к повышению концентрации этого типа дефектов (рис. 6). Дефекты другого типа не образуются. Отсутствие дефектов чистого кручения цепи связано с малым временем их жизни при высоких температурах. Отсутствие же дефектов чистого растяжения (сжатия) цепи связано только с топологией *транс*-зигзага (напомним, что энергии образования пары дефектов первого типа лишь ненамного превышает энергию образования пары дефектов второго типа). Можно сделать заключение, что в термализованной цепи дефекты первого типа

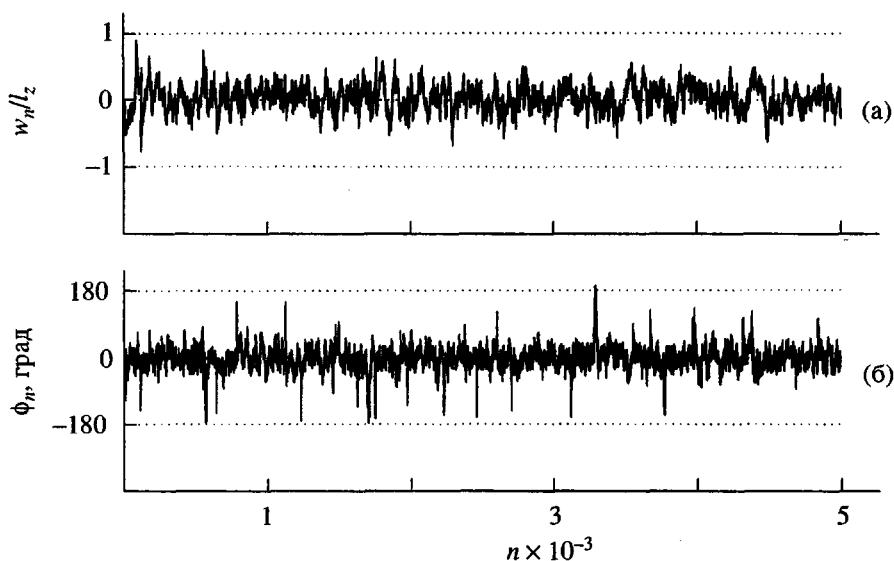


Рис. 4. Локальные смещения звеньев цепи при 400 К по компонентам w_n (а) и ϕ_n (б) в момент времени $t = 1000$ пс.

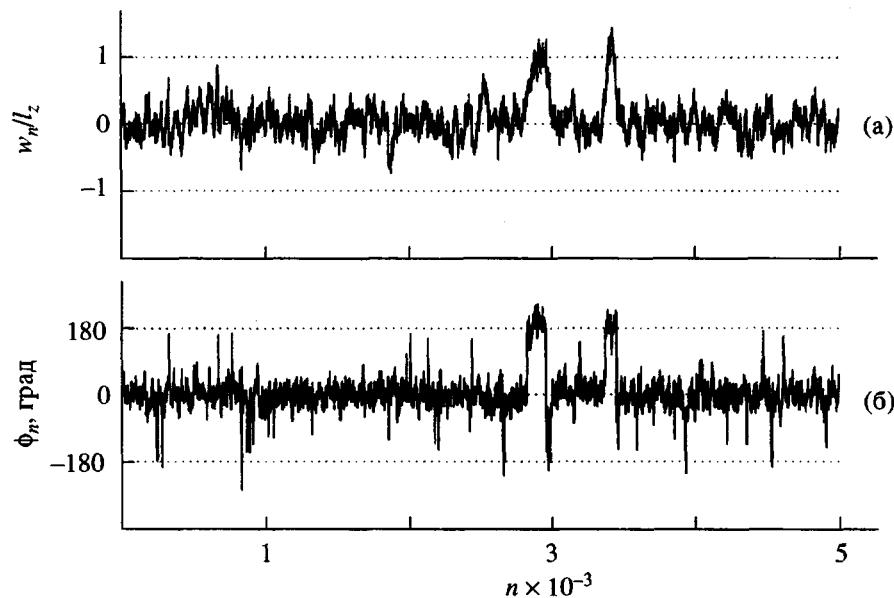


Рис. 5. Топологические дефекты второго типа в термализованной цепи при 425 К. Показаны локальные смещения звеньев цепи по компонентам w_n (а) и ϕ_n (б) в момент времени $t = 1000$ пс.

могут образовываться только вследствие взаимодействия между собой однознаковых дефектов второго типа. Поэтому концентрация в кристалле дефектов первого типа должна быть значительно меньше концентрации дефектов второго типа.

Экспоненциальный рост безразмерной теплоемкости цепи при достижении температуры

$T \approx 425$ К связан с накоплением в цепи локальных топологических дефектов второго типа. Происходит фазовый переход первого рода – изменение конформации цепи. Такое значение температуры хорошо согласуется со значением температуры плавления кристалла ПЭ. Поэтому накопление топологических дефектов второго типа можно рассматривать как начальный механизм предплавления кристалла ПЭ.

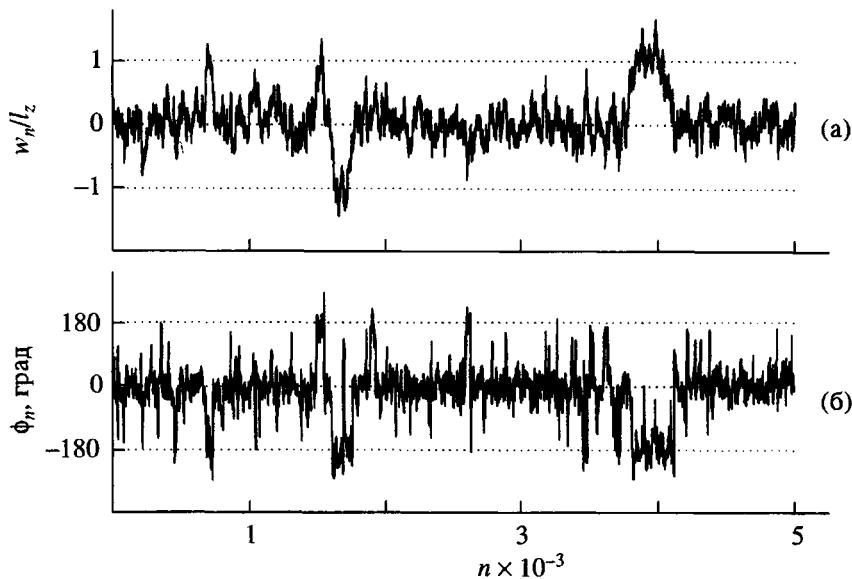


Рис. 6. Накопление топологических дефектов второго типа в цепи при температуре термостата 450 К. Показаны локальные смещения звеньев цепи по компонентам w_n (а) и ϕ_n (б) в момент времени $t = 1000$ пс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное численное моделирование динамики термализованной цепи кристаллического ПЭ показало, что тепловые колебания цепи могут приводить к образованию только одного типа локальных дефектов – топологических солитонов, соответствующих растяжению (сжатию) зигзага цепи на половину периода с одновременным закручиванием на 180° . Дефекты, связанные только с чистым растяжением (сжатием) транс-зигзага, могут образовываться только в результате взаимодействия однознаковых дефектов предыдущего типа, поэтому их концентрация в кристалле ПЭ должна быть значительно ниже. Оба типа дефектов топологически устойчивы к тепловым колебаниям цепи. Дефекты образуются как пары разнознаковых топологических солитонов и движутся по цепи как свободные броуновские частицы. Локальные дефекты, связанные с перекручиванием цепи на 360° , неустойчивы к тепловым колебаниям и обладают конечным временем жизни, экспоненциально убывающим с повышением температуры.

Концентрация дефектов начинает резко расти вблизи точки плавления, что позволяет рассматривать накопление локальных топологических дефектов как начальный механизм предплавления кристалла ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. № 2. P. 323.
2. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. № 6. P. 1123.
3. Skinner J.L., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 8. P. 4022.
4. Маневич Л.И., Савин А.В., Смирнов В.В., Волков С.Н. // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164. № 9. С. 937.
5. Kimming M., Strobl G., Stuhn B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2481.
6. Reneker D.H., Mazur J. // Polymer. 1988. V. 29. № 1. P. 3.
7. Гинзбург В.В., Маневич Л.И., Рывкина Н.Г. // Механика композит. материалов. 1991. № 2. С. 249.
8. Маневич Л.И., Савин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1209.
9. Manevitch L.I., Savin A.V. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 4. P. 4713.
10. Zolotaryuk A.V., Pnevmatikos St., Savin A.V. // Physica D. 1991. V. 51. № 1–3. P. 407.
11. Christiansen P.L., Savin A.V., Zolotaryuk A.V. // J. Comp. Phys. 1997. V. 134. № 1. P. 108.
12. Mazo M.A., Balabaev N.K., Oleinik E.F. // Int. Symp. "Molecular Mobility and Order in Polymer System". St.-Petersburg, 1994. P. 98.

3. Noid D.W., Sumpfer B.G., Wunderlich B. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4148.
4. Sumpfer B.G., Noid D.W., Liang G.L., Wunderlich B. // Adv. Polym. Sci. 1994. B. 116. № 1. S. 29.
15. Christiansen P.L., Savin A.V., Zolotaryuk A.V. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 18. P. 12892.
16. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 7. P. 506.
17. Pitzer K. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. № 8. P. 711.

Structural Transformations in Crystalline Polyethylene: Role of Topological Solitons in Premelting

A. V. Savin* and L. I. Manevich**

* State Institute of Physicotechnical Problems,
ul. Prechistenka 13/7, Moscow, 119034 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—Dynamics of a thermalized chain of crystalline PE is simulated in the approximation of immobile neighbor chains. Formation of local topological defects with increasing temperature is studied by Brownian dynamics. It is shown that thermal vibrations of a chain result in the formation of defects of a single type (topological solitons) corresponding to extension (contraction) of a chain zigzag by halfperiod with simultaneous twist by 180°. The defects appear in the form of pairs of topological solitons of opposite signs. They move along the chain as free Brownian particles. The concentration of defects sharply increases in the vicinity of the melting point of a crystal.