

Высокомолекулярные соединения

Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2001, том 43, № 12, с. 2215–2288

УДК 541.64:539.2

СОЛИТОНЫ В ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2001 г. Л. И. Маневич

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

В рамках единого подхода, основанного на анализе локализованных возбуждений солитонного типа, рассмотрен широкий круг нелинейных физико-химических процессов в полимерах. Роль таких возбуждений в существенно нелинейных системах аналогична роли гармонических колебаний и волн в линейной физике. С точки зрения переноса энергии солитоны оказываются значительно более эффективными, чем линейные возбуждения (волновые пакеты), состоящие из гармонических волн. В другом отношении их роль уникальна, поскольку они позволяют построить адекватное микроскопическое описание структурных дефектов твердых тел и их подвижности, а также структурных переходов и химических реакций, в них происходящих. В особенности это относится к полимерным системам, в которых вследствие отчетливо выраженной иерархии взаимодействий, анизотропии и гибкости макромолекулярных цепей роль ангармонизма особенно существенна. Основному содержанию статьи предшествует краткое описание истории развития представлений о солитонах и физических эффектах, ими обусловленных. Затем рассмотрены основные типы локализованных возбуждений солитонного типа, характерных для полимерных систем. На этой основе обсуждается роль таких возбуждений в различных физических процессах. В каждом случае приведены имеющиеся экспериментальные данные и показано, каким образом может быть достигнуто их понимание с учетом приведенных результатов, относящихся к солитонам в полимерных системах. Сформулирован ряд актуальных проблем в рассматриваемой области.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Формирование представлений о солитонах и описываемые ими физические эффекты	2217
Особенности локализованных возбуждений солитонного типа в полимерных системах	2221
Изолированная полимерная цепь	2221
Продольные солитоны	2221
Солитоныгибающихся	2222
Крутильные солитоны	2224
Приближение неподвижных соседних цепей	2225
Сверхзвуковые солитоны	2225
Дозвуковые солитоны, обусловленные ангармонизмом межцепочных взаимодействий	2227
Топологические солитоны в кристаллическом ПТФЭ	2232

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33122).

E-mail: lmanev@chph.ras.ru (Маневич Леонид Исаакович).

*Редакторы: Э.Ф. Олейник, А.Р. Хохлов.

Моделирование точечных структурных дефектов в трехмерном полимерном кристалле (учет подвижности всех цепей)	2234
Сверхзвуковые и дозвуковые топологические солитоны в кристаллическом ПЭ	2234
Сверхзвуковые вакансии	2234
Дозвуковые солитоны растяжения	2235
Дозвуковые солитоны кручения и растяжения	2235
Линейные и двумерные структурные дефекты в полимерном кристалле	2237
Линейные пространственно локализованные дефекты	2237
Модель субмикротрешины	2238
Солитоны в энергетически невырожденных квазиодномерных моделях	2240
Квазиодномерная модель молекулярного кристалла. Солитонные моды движения в бистабильной нелинейной системе	2241
Поляроны и солитоны Давыдова	2244
Солитоны и физико-химические процессы в полимерных системах	2245
Диэлектрическая α -релаксация в полимерах	2245
Полиэтилен	2245
Полипропилен	2250
Теплопроводность полимерных кристаллов	2250
Пластическая деформация полимерных кристаллов	2253
Фазовые переходы в парафинах и полимерных кристаллах	2257
Поляризация в полимерных электретах	2262
Электропроводность полимеров с системой сопряжения	2263
Механодеструкция полимерных цепей	2264
Динамика локальных переходов в макромолекулах ДНК	2267
Твердофазные химические реакции с точки зрения нелинейной динамики кристаллической решетки	2269
Динамический режим химических реакций	2269
Топохимическая полимеризация диацетиленов	2271
Заключение	2273
Приложение	2274
Локализованные возбуждения в простейшей модели полимерной цепи	2274
Длинноволновое приближение	2274
Коротковолновое приближение	2275
Система связанных цепей	2277
Уравнение для сверхзвуковых солитонов растяжения в полимерной цепи	2278
Расчет топологических солитонов в полианилинах	2279
Расчет характеристик краевых дислокаций	2279
Дислокационные диполи в полимерных кристаллах	2282
Вычисление напряжений в плоскости субмикротрешины	2282
Расчет топологических солитонов в ПВДФ	2283
Список литературы	2284

ВВЕДЕНИЕ

Формирование представлений о солитонах и описываемые ими физические эффекты

За последние десятилетия в физике на передний план вышли существенно нелинейные проблемы, анализ которых потребовал параллельного развития математического аппарата, адекватно отражающего новые представления. В связи с этим впервые за долгое время в центре внимания физиков и математиков оказываются (хотя и в разных "проекциях") одни и те же ключевые понятия. К таким понятиям, безусловно, относится солитон – частицеподобная волна. Этот термин появился на страницах научных журналов лишь в конце 60-х годов прошлого века, но теперь его можно встретить едва ли не во всех областях физики. Роль солитонов в существенно нелинейных задачах подобна той роли, которую в квазилинейном случае играют гармонические колебания и волны, соответствующие, например, чистым тонам в акустике или чистым цветам в оптике. В связи с этим переход от квазилинейной к нелинейной физике можно характеризовать с определенной точки зрения, как включение частицеподобных волн в круг фундаментальных физических понятий.

Высокая эффективность теоретической физики конденсированного (особенно кристаллического) состояния обусловлена в значительной степени возможностью введения коллективных переменных, характеризующих не локальную подвижность отдельных частиц, а особые делокализованные движения – нормальные моды, каковыми и являются гармонические волны. Анализ динамики в терминах нормальных мод в большей степени отвечает существу дела, когда частицы (например, атомы в твердом теле) сильно взаимодействуют друг с другом, а коллективные моды в линейном (гармоническом) приближении независимы или, в квазилинейном (т.е. почти гармоническом) приближении, слабо зависимы. Конечно, при отсутствии взаимодействия на микроуровне (идеальный газ) либо при слабом взаимодействии (реальный газ) язык частиц является совершенно естественным. Но в случае конденсированного тела язык волн заменяет язык частиц.

Квазилинейная физика включает наряду с линейными процессами (квазистатическими диффузионными, колебательно-волновыми) целый ряд нелинейных явлений. Она описывает, например, зависимость частот нормальных мод от их амплитуд (неизохронность), скачкообразное изменение амплитуды при малом сдвиге частоты возбуждения (явление "срыва"), автоколебания, предполагающие специфический и неосуществимый в линейных системах обмен энергией с окружающей средой, тепловое расширение твердых тел и т.д.

Однако в упомянутых случаях нелинейные эффекты можно рассматривать как "малые", хотя, быть может, и определяющие качественно новый характер процесса. Малость в данном контексте означает, что эти эффекты допустимо рассчитывать в рамках квазилинейного подхода, рассматривая линейную теорию как первое приближение. Но, как стало ясно в последние десятилетия, квазилинейный подход, при всей его универсальности, оказывается недостаточным для понимания весьма важных явлений и закономерностей. Выяснение причин этой недостаточности и поиск новых путей в большой степени связаны с открытием и исследованием солитонов [1–3].

До недавнего времени существенно нелинейные проблемы, возникшие в различных областях физики (единственные волны в гидродинамике, теория плазмы и нелинейная оптика, модели элементарных частиц, структурные дефекты и их подвижность, структурные и конформационные переходы в физике полимеров и т.д.), изучались изолированно, поскольку в таких задачах не существовало ключевых понятий, которые, подобно нормальным модам в линейной теории и принципу суперпозиции (наложения), вытекающему из их независимости, обеспечили бы высокую эффективность нелинейной физики. Солитон стал одним из таких понятий.

История круга идей, который сегодня связывается с этим термином, ведет свое начало от наблюдения, описанного английским инженером Дж. Скоттом Расселом более чем 150 лет назад. Он наблюдал при резкой остановке баржи в Эдинбургском канале рождение "одиночного крупного возвышения – округлого, гладкого и выраженного водяного холма, который продолжил свой путь по каналу без сколько-нибудь заметного изменения формы или уменьшения скорости" [2]. Непривычный для нашего слуха язык статьи Дж. Рассела сохраняет живое удивление натуралиста, встретившегося с редким и необычным явлением. Причина этого удивления станет понятна, если учесть, что, согласно линейной теории, в неглубоком канале без искажения могут распространяться лишь бесконечно протяженные гармонические (синусоидальные) волны, причем скорость этих волн зависит от длины волны (дисперсия). Из гармонических волн можно составить возмущения различного профиля, в том числе и пространственно локализованный волновой пакет. Однако из-за дисперсии любые профили, кроме самих синусоидальных, со временем "расплываются" (рис. 1). Гравитационные волны на воде, наблюдавшиеся Расселом, также обладают свойством дисперсии. По этой причине некоторые известные современники Дж. Рассела полагали, что "волна Рассела" не может сохранять неизменную форму

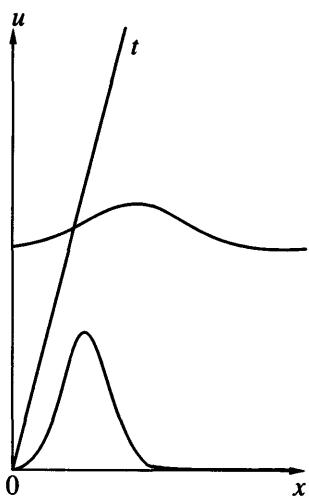


Рис. 1. Дисперсионное расплывание волнового пакета.

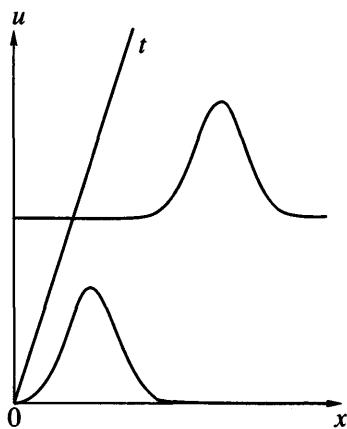


Рис. 2. Солитон как устойчивое пространственно локализованное возбуждение.

длительное время, и считали, что “волна возвышения” является частью обычной волны с чередующимися областями возвышения и понижения.

Для объяснения природы уединенной волны требовался учет нелинейности, иначе дисперсионное расплывание неизбежно. Но нелинейность сама по себе (без учета дисперсии) привела бы к опрокидыванию уединенной волны из-за зависимости локальной скорости частиц на фронте волны от их смещений. Однако через полвека после наблюдения Дж. Рассела было получено подтверждение возможности существования уединенной волны (рис. 2) на основе выведенного голландскими физиками Кортевегом и де Фризом “приближения мелкой воды” — уравнения, в котором, как стало ясно, дисперсия и нелинейность могут компенсировать друг друга. Тем не менее, уединенная волна выглядела экзотическим явлением. Предполагалось, что для ее реализации

нужны особые условия и что при столкновении двух таких волн их форма должна претерпеть значительные изменения.

Трансформация первоначального представления об уединенной волне и рождение термина “солитон” исторически оказались связанными с проблемами термодинамики и неравновесной статистической механики. Именно проблема термализации — перераспределения энергии между нормальными модами вследствие слабого ангармонизма (нелинейности) стала объектом математического эксперимента, выполненного в Лос-Аламосе Ферми, Паста и Уламом [1] в 50-е годы XX века на одной из первых ЭВМ. Вопреки первоначальным надеждам определить скорость, с которой устанавливается равномерное в среднем распределение энергии по нормальным модам, математическая модель слабо ангармонического одномерного кристалла демонстрировала квазипериодический обмен энергией между несколькиими модами.

Значительный прогресс в осмысливании проблемы Ферми–Паста–Улама был достигнут лишь после того, как была выявлена универсальность уравнения Кортевега–де Фриза, описывающего, как оказалось, не только волны на мелкой воде, но и целый ряд других процессов, в том числе нелинейную динамику кристалла (в качестве длинноволнового приближения для “цепочки” Ферми–Паста–Улама [1]. Последовавшие численные эксперименты с дискретной моделью Кортевега–де Фриза [1] обнаружили частицеподобные свойства солитонов (устойчивость к столкновениям, распад на солитоны и фононы произвольных начальных возмущений) (рис. 3). Подобные необычные свойства побудили ввести для уединенной волны новый термин “солитон”, отражающий ее устойчивое частицеподобное поведение; в терминах упруго взаимодействующих солитонов был истолкован и квазипериодический обмен энергий в компьютерном эксперименте Ферми–Паста–Улама. Появление этого понятия означало первый синтез волны и частицы в рамках классической физики и полное переосмысление роли уединенных волн в физике [2, 3].

В Приложении приведен краткий вывод уравнения Кортевега–де Фриза как длинноволнового приближения для нелинейной динамики одномерного кристалла, который можно рассматривать как простейшую модель ориентированной полимерной цепи.

Из сказанного выше ясно, что элементарные (т.е. не искажающиеся со временем) возбуждения в твердых телах не исчерпываются “коллективными” модами, поскольку при наличии ангармонизма возможны локализованные колебания и волны; в неупорядоченных твердых телах (стеклах)

тенденция к локализации нормальных колебаний проявляется уже в гармоническом приближении. Гармонические волны бесконечной протяженности приводят к изменению фазы, в которой находится колеблющаяся частица или точка поля, но их энергия бесконечна. Чтобы реализовать перенос энергии в линейной системе, можно создать, например, группу волн, образующую так называемый волновой пакет, который первоначально имеет форму одиночного импульса. В отличие от такого волнового пакета, который из-за дисперсии неизбежно расплывается со временем, солитон является устойчивым образованием и, следовательно, обеспечивает наиболее эффективный механизм переноса энергии. Более того, его скорость может превышать скорость звука, которая является максимально возможной скоростью распространения для линейных волн. Существование подобного механизма подтверждается не только гидродинамическими явлениями, подобными цунами или смерчу. Важная его роль подтверждается и при анализе ряда процессов, происходящих в твердых телах, биологических и полимерных макромолекулах, оптических волокнах, плазме и других системах.

Интенсивные и конструктивные математические исследования, показавшие, что даже существенно нелинейные системы с бесконечным числом степеней свободы могут быть точно решаемыми, создали основу для все более широкого проникновения солитонов в физику [1, 2]. Так, уравнение Кортевега–де Фриза (или некоторые его модификации) появляется практически во всех случаях, когда и дисперсия, и нелинейность малы. В случае сильной дисперсии и слабой нелинейности аналогичную роль играет также точно решаемое нелинейное уравнение Шредингера, частным решением которого является “солитон огибающей” (рис. 4).

Физические приложения нелинейного уравнения Шредингера также весьма разнообразны (нелинейная оптика, физика плазмы, биофизика, физика полимеров, астрофизика). Вывод этого уравнения применительно к коротковолновой динамике одномерного кристалла содержится в Приложении.

Будучи частицеподобными возбуждениями с внутренней колебательной степенью свободы, солитоны огибающих (“брозеры”), как будет показано ниже, проявляются при возбуждениях достаточно общего вида. Скорости их центров масс могут принимать любые значения (в том числе и нулевые) в дозвуковом диапазоне.

Как элементарные возбуждения, способные интенсивно переносить энергию, солитоны существенным образом дополняют волновые пакеты, состоящие из гармонических волн. В другом же отно-

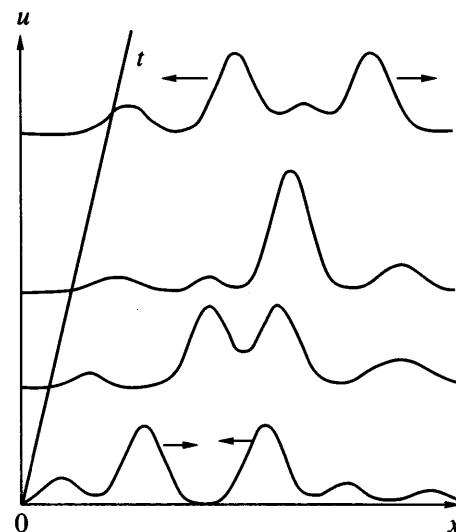


Рис. 3. Устойчивость солитонов при столкновении.

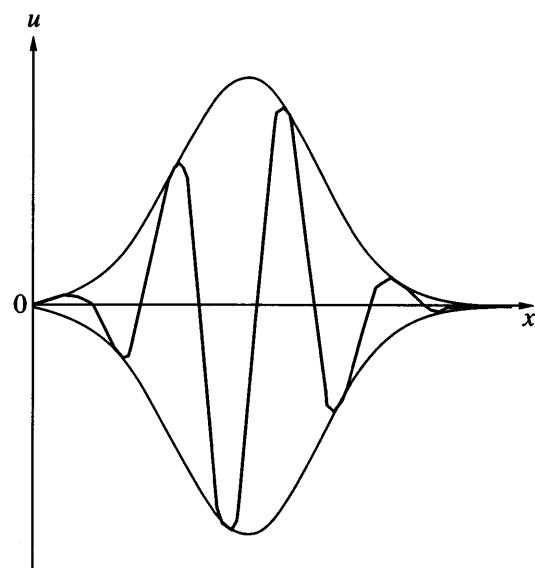


Рис. 4. Пространственная форма солитона огибающей (брозера).

шении их роль уникальна: впервые оказывается возможным построить адекватное микроскопическое описание структурных дефектов ряда твердых тел и структурных переходов или химических реакций, в них происходящих.

Известно, что лишь очень немногие свойства твердого тела, такие, например, как теплоемкость и упругость вне области плавления, могут быть объяснены в предположении о слабо выраженной неидеальности кристаллической решетки (атомы или молекулы колеблются с небольшими амплитудами около их равновесных положений). Так, пределы

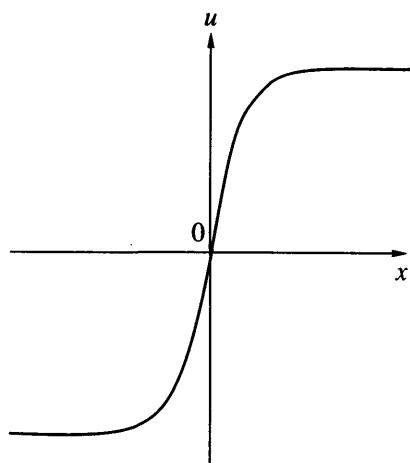


Рис. 5. Пространственная форма кинка.

текучести и прочности твердых тел существенно ниже, чем предсказываемые теорией при учете малых колебаний. В связи с этим и были введены понятия о структурных дефектах, таких как вакансия, дислокация, трещина и другие, еще тогда, когда экспериментальных средств было недостаточно для их обнаружения. Главное свойство структурного дефекта в области его локализации проявляется в существенной трансформации кристаллической решетки, соответствующей переходу к новому стационарному состоянию. Кроме того, чтобы такие дефекты могли быть ответственными за различные физические процессы, они должны обладать некоторой подвижностью. Солитоны как раз и удовлетворяют обоим этим условиям. Особенно наглядно проявляется их роль в кристаллических полимерах, в которых внутримолекулярные связи значительно сильнее, чем связи между соседними молекулами, и квазиодномерные модели применимы в полной мере. Благодаря этому здесь наблюдаются разнообразные нелинейные эффекты, обусловленные гибкостью цепей и наличием многих равновесных конфигураций.

Если квазиодномерная система имеет по меньшей мере два однородных состояния равновесия, то можно представить себе конфигурацию цепочки сильно связанных мономеров, в которой левая часть находится в одном, а правая – в другом равновесном состоянии с локализованной переходной зоной. Это – наглядный образ кинка, подобного, например, решению уравнения sin-Гордона (рис. 5) (в Приложении приведен его вывод для системы слабо связанных прямолинейных цепей). Впервые солитон такого типа был получен Я.И. Френкелем и Т.А. Конторовой еще в 1939 г. в связи с моделированием линейных (т.е. локализованных вдоль линии) структурных дефектов в

кристаллах. В этом случае и ангармонизм, и дисперсия не являются малыми, а линейный дефект (точнее его ядро) образован переходными областями кинков и дает представление о краевой дислокации. При этом различные однородные положения равновесия, между которыми реализуется переход, соответствуют сдвигу в направлении цепи точно на целое число межатомных расстояний, так что при динамическом переходе происходит перенос массы.

Уравнения, которыми описываются структурные дефекты в полимерных кристаллах, более сложны, но и они допускают решения солитонного типа (кинки), которые соответствуют двумерным (доменные стенки), линейным (дислокации) и нульмерным (вакансии) дефектам. Таким образом, с открытием солитонов впервые появилась возможность при теоретических исследованиях не вводить “руками” структурные дефекты в модели твердых тел и других сред, а получать их непосредственно, решая соответствующие уравнения для среды идеальной структуры и вычисляя затем энергетические и пространственные характеристики дефектов. Кинк может двигаться с постоянной скоростью, и это движение фактически представляет собой “перенос состояния” вдоль цепи. Подобный механизм с энергетической точки зрения намного выгоднее, чем одномерный переход всей цепочки в новое состояние, вследствие чего подвижность кинков обеспечивает им важную роль в трех процессах, где наряду с переносом энергии реализуется перенос состояния (пластичность, поляризация, магнетизм).

Солитоны всех типов не могут быть получены на основе квазилинейного подхода, т.е. в предположении, что линеаризованная система рассматривается как первое приближение. В этом смысле порождающие их уравнения, как и сами солитоны, существенно нелинейны. Локализованные решения трех выделенных нелинейных уравнений (как и ряда других, открытых в последние годы) демонстрируют частицеподобное поведение, и их называют “солитонами в узком смысле слова”. Когда же, например, локализованные (уединенные) волны, будучи устойчивыми относительно слабых возмущений, неупруго взаимодействуют при столкновении друг с другом, речь идет о солитоноподобных возбуждениях или “солитонах в широком смысле слова”, поскольку время жизни такого возбуждения может быть достаточно большим (что это означает в каждом конкретном случае, должно определяться соответствующими оценками). В дальнейшем принимается такое, более широкое определение термина “солитон”.

В полимерных системах перечисленные существенно нелинейные эффекты могут определять протекание на атомно-молекулярном уровне ряда физических процессов. В заключительном разделе статьи некоторые из этих процессов проанализированы более детально. В каждом случае кратко характеризуется современное состояние проблемы, приводятся имеющиеся экспериментальные данные и в связи с ними обсуждается роль локализованных возбуждений солитонного типа.

Автор попытался построить изложение таким образом, чтобы читатели с различным направлением интересов могли преодолеть междисциплинарные барьеры и найти в статье полезную информацию. Именно с этой целью статья предпослано обширное введение, позволяющее независимо от других литературных источников на "физическом" уровне сложности ознакомиться с истоками и проблематикой "солитоники". Разделы, посвященные особенностям солитонных возбуждений в полимерных системах и их физико-химическим проявлениям, также написаны практически без привлечения соответствующего математического аппарата, а более специальная информация вынесена в Приложение.

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ СОЛИТОННОГО ТИПА В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В Введении на простейшей одномерной модели были охарактеризованы основные типы локализованных возбуждений солитонного типа и в самых общих чертах их возможная роль в различных физических процессах. Переходя непосредственно к полимерным системам, следует выделить те особенности, которые отличают данные системы от простейших моделей с точки зрения формирования и свойств солитонов. При этом, рассматривая точечные дефекты и локализованные возбуждения цепи, целесообразно выделить приближения трех типов: изолированная полимерная цепь, полимерная цепь в окружении неподвижных полимерных цепей и полимерная цепь в кристалле, т.е. при допущении о подвижности всех цепей.

Рассмотрим последовательно результаты, полученные в каждом из этих приближений, после чего перейдем к линейным и двумерным структурным дефектам.

Изолированная полимерная цепь

Специфика ориентированных полимерных цепей по сравнению с обсуждавшимися во Введении

одномерными моделями определяется их спиральной конформацией. По этой причине продольные, изгибные и крутильные деформации цепи не являются, в отличие от одномерного случая, независимыми. В то же время очень важно установить связь реалистичных моделей полимерных цепей с простейшими моделями, обсуждавшимися во Введении, поскольку последние не только предоставляют возможность аналитического описания локализованных возбуждений, но и позволяют предсказать их роль в широком классе нелинейных динамических процессов. Отметим, что предварительная аналитическая информация важна также для выполнения осмыслившегося численного моделирования и интерпретации его результатов. Поэтому наряду с численными результатами ниже приведены (там, где это представляется возможным) данные аналитического исследования.

Продольные солитоны. В работах [4–6] показано, что длинноволновая двумерная динамика макромолекулярной цепи кристаллического ПЭ в конформации *транс*-зигзаг при допущении об абсолютной жесткости валентных связей и учете наряду с квадратичными кубических членов в степенном разложении гамильтонiana описывается нелинейным дифференциальным уравнением в частных производных

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - p_1 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - p_2 \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} - p_3 \frac{\partial^4 u}{\partial x^2 \partial t^2} = 0, \quad (1)$$

которое по свойствам его решений во многом подобно уравнению Кортевега–де Фриза.

Здесь $u(x, t)$ – продольное смещение цепи, c_0 – скорость звука в гармоническом приближении.

Краткий вывод уравнения (1), а также остальные обозначения приведены в Приложении.

Анализ стационарных возбуждений после введения новой переменной $\xi = x - ct$, где c – скорость распространения стационарной волны, приводит к обыкновенному нелинейному дифференциальному уравнению относительно функции $w(\xi) = u_\xi(\xi)$

$$(p_2^2 + p_3 c^2) w_\xi^2 + \frac{1}{3} p_1 w^3 + (c_0^2 - c^2) w^2 = 0, \quad (2)$$

(нижний индекс при переменной обозначает дифференцирование по ξ). Это уравнение имеет пространственно локализованное решение солитонного типа

$$w_\xi = A / \cosh(\xi/L)^2 \quad (3)$$

или

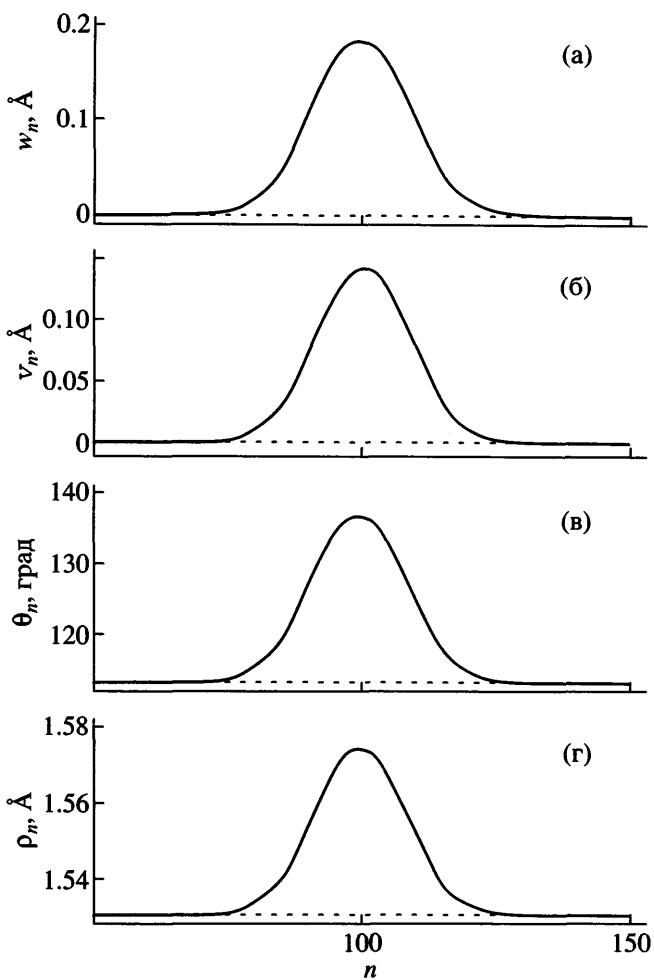


Рис. 6. Профили сверхзвуковых солитонов расстояния по компонентам $w_n = u_{n+1} - u_n$ (а), v_n (б), θ_n (в), ρ_n (г) в начальный момент ($t = 0$) и при $t = 160.682$ пс после прохождения солитоном 10^5 объединенных атомов. Безразмерная скорость $s = 0.94$ ($c = 7940.21$ м/с).

$$u(x, t) = AL \tanh\left(\frac{x - ct}{L_1} + x_1\right), \quad (4)$$

где амплитуда $A = 3(c^2 - c_0^2)/p_1$, ширина солитона $L_1 = 2\sqrt{(p_2 + p_3 c^2)/(c^2 - c_0^2)}$ и скорость $c > c_0$.

Это решение соответствует солитону уравнения Кортевеге–де Фриза и описывает в длинноволновом приближении сверхзвуковое распространение волны растяжения либо сжатия. Тип волны зависит от знака амплитуды A , который в свою очередь определяется знаком коэффициента p_1 перед нелинейным членом в уравнениях (1) и (2). В случае бесконечно жестких связей знак коэффициента p_1 положителен, следовательно, в цепи существуют лишь солитоны растяжения ($A > 0$),

причем возможная скорость их распространения ограничена лишь условиями применимости длинноволнового (континуального) приближения. Действительно, как следует из вида решения (3), амплитуда солитона при $c = c_0$ равна нулю, ширина солитона при $c \rightarrow c_0$ стремится к бесконечности, а с увеличением скорости при $c > c_0$ монотонно уменьшается, так что при некотором значении c континуальное приближение становится уже неприменимым.

Уточненный анализ нелинейной динамики полимерной цепи, проведенный на основе численно-вариационного метода [6], позволяет учесть конечную жесткость валентных связей и задать более точную (периодическую) форму потенциала валентных углов. При этом оказывается, что периодичность данного потенциала влечет ограниченность области существования солитонов уже в длинноволновом приближении, а тип солитонов зависит от параметра, характеризующего отношение жесткости валентного угла к жесткости валентной связи $k_2/(k_1 \rho_0^2)$. Это отношение по различным литературным данным имеет значение 0.019 [7] либо 0.078 [8]. Его величина определяет относительную роль физического ангармонизма потенциала валентной связи и геометрического ангармонизма, отражающего нелинейную зависимость валентного угла от продольного смещения. При первом значении указанного отношения доминирует геометрический ангармонизм, амплитуда $A > 0$, следовательно, элементарными возбуждениями в полимерной цепи являются солитоны растяжения. При втором значении доминирует физический ангармонизм ($A < 0$), и в цепи могут существовать солитоны сжатия [9].

В случае доминирования геометрического ангармонизма, наряду с описанным солитоном растяжения, имеющим конечный спектр скоростей, существуют также сверхзвуковые солитоны растяжения с выделенным скоростью распространения и шириной. Однако такие солитоны имеют значительно большие энергии и амплитуды, соответствующие переходу в новое основное состояние. На рис. 6 показаны характерные профили малоамплитудного солитона растяжения, практически совпадающие в начальный момент и после пробега 10^5 сегментов цепи. Области существования солитонов растяжения и сжатия представлены на рис. 7. Наконец, на рис. 8 продемонстрировано упругое столкновение двух таких солитонов.

Солитоны огибающих. В работах [10, 11] показано, что наряду с длинноволновыми солитонными возбуждениями в цепи кристаллического ПЭ могут существовать также локализованные

высокочастотные “солитонные пакеты” (солитоны огибающих, или бризеры, реализующиеся при волновом векторе плоских скелетных колебаний, близком к $\pi/2$). Такие элементарные возбуждения в рамках плоской ангармонической модели описываются некоторой модификацией нелинейного уравнения Шредингера, которое кратко обсуждалось во введении

$$i\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{v_2}{2\omega_{02}}\frac{\partial}{\partial z}\right)y = \omega_{02}y + v\frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + 4\beta \operatorname{tg} \theta_0 |y|^2 y \quad (5)$$

Солитон огибающей имеет вид

$$y(z, t) = 2\zeta e^{-i\omega_{02}t} \sec \frac{\theta_0}{2} \operatorname{sech} \left(\sqrt{\frac{b}{2v}} \zeta z_1 \right) \exp i \frac{c}{2} z_2, \quad (6)$$

где $z_1 = z + \left(\frac{v_2}{2\omega_{02}} + cv \right)t$; $z_2 = z + \left(\frac{v_2}{2\omega_{02}} + cv - \frac{b\zeta^2}{2c} \right)t$; $b = \frac{16\beta \operatorname{tg} \theta_0}{\cos^2 \frac{\theta_0}{2}}$. Величины α и β характеризуют жесткость валентных связей и валентных углов соответственно. Свободные параметры ζ и c определяют амплитуду, ширину и скорость солитона. При этом условие существования солитонов огибающих имеет вид $\beta v > 0$, и оно выполняется при реальных характеристиках цепи. Поперечное смещение может быть найдено аналогично.

Следует отметить, что в главном приближении, определяющем солитон огибающий (бризер), деформации валентных связей и валентных углов оказываются “независимыми”. В связи с этим возможны процессы двух типов, причем процессы второго типа характеризуются более низкой энергетикой (выше выписано решение, соответствующее процессу второго типа).

Нелинейная динамика полимерной цепи обсуждалась выше применительно к кристаллическому ПЭ, поскольку большая часть исследований в данной области относится именно к этому простейшему полимеру. Однако в последние годы появились первые результаты анализа нелинейной динамики более сложных полимеров, прежде всего – ПТФЭ.

В отличие от ПЭ, основным состоянием кристаллического ПТФЭ является не плоская конформация, а трехмерная спираль $1*13/6$. При помощи численно-вариационного метода в спиральной цепи ПТФЭ выявлены солитоноподобные возбуждения двух типов [12]. Локализованные возбуждения первого типа соответствуют распространению уединенных крутильных волн

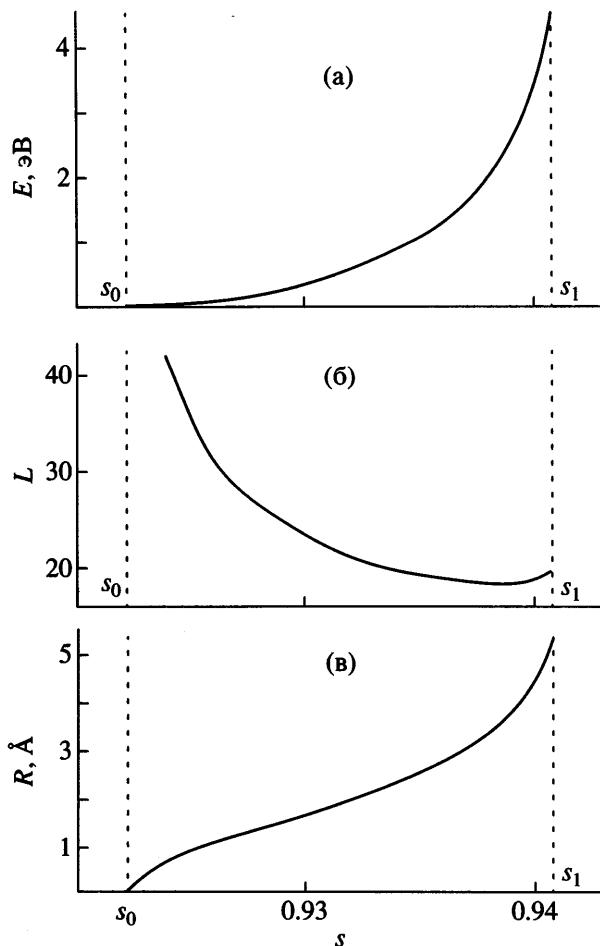


Рис. 7. Зависимость энергии солитона E (а), ширины L (б) и амплитуды R (в) от безразмерной скорости s .

вдоль спиральной цепи ПТФЭ. Типичная форма таких солитонов представлена на рис. 9. Решение второго типа описывает распространение уединенной волны продольного сжатия. Ее пространственная форма также показана на рис. 9. Видно, что деформации спирали в области локализации уединенной волны первого типа достигаются в основном за счет сжатия конформационных углов, а в случае волны второго типа – за счет сжатия валентных углов и валентных связей (без заметного изменения конформационных углов). Взаимодействие уединенных волн в ПТФЭ оказывается неупругим, так что рассеяние энергии может быть существенным. Показано, что локализованное возмущение концевых конформационных углов цепи ведет к формированию крутильных солитонов и солитоноподобных высокочастотных пакетов (солитонов огибающих), а возмущение концевых валентных углов – к фор-

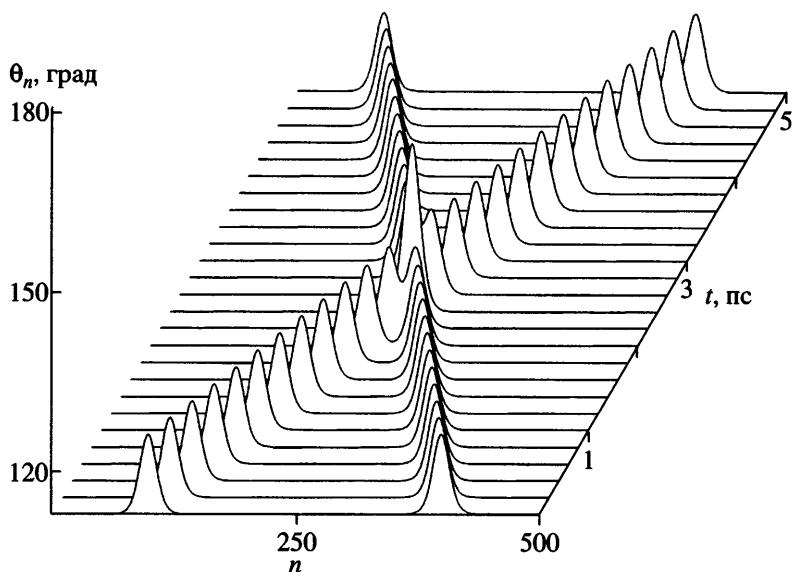


Рис. 8. Упругое столкновение двух солитонов растяжения. Безразмерная скорость $s = 0.935$.

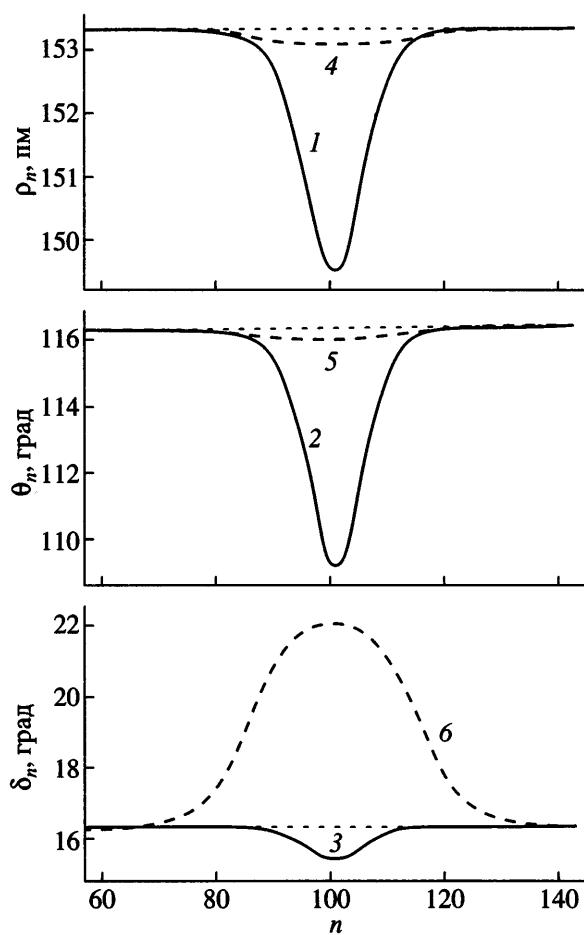


Рис. 9. Изменение длины валентных связей ρ_n , валентных углов θ_n и конформационных углов δ_n в области локализации солитонов сжатия (1–3) при скорости $s = 1.02$ и солитонов кручения (4–6) при скорости $s = 0.82$.

мированию солитона продольного сжатия, “солитона” кручения и солитонов огибающих.

Крутильные солитоны. Солитоноподобные крутильные возбуждения могут распространяться в цепи полианилина, содержащей в качестве повторяющейся единицы атом азота и фенильное кольцо. Идеализированная структура такой цепи представляла бы собой *транс*-зигзаг, если учитывать лишь выигрыш энергии за счет делокализации электронов p_x фенильных колец. Однако такая плоская конфигурация невыгодна из-за большого решеточного потенциала, обусловленного стерическим отталкиванием. В связи с этим основному состоянию полианилиновой цепи соответствует конфигурация, в которой соседние фенильные кольца повернуты на противоположные углы равной величины ($\sim 50^\circ$). При этом диздральные углы изменяются по закону $\psi_n = (-1)^n \phi_n$. Подобная структура определяет существование двух вырожденных основных состояний, соответствующих двум различным “фазам” (повороты четных и нечетных колец меняются местами), и возможность перехода между ними по солитонному механизму. Солитон (кинк) в этом случае представляет собой возмущение цепи, которое переводит ее из одного основного состояния при $x \rightarrow -\infty$ в другое при $x \rightarrow \infty$. Поскольку состояние ψ физически неотличимо от $\psi + n\pi$, в работе [13], наряду с переходами от $-\psi$ к ψ рассматривается также переход от $-\psi_0 + \pi$ к ψ_0 . Этим двум различным переходам соответствуют два типа кинков (см. Приложение).

Приближение неподвижных соседних цепей

Приближение изолированной цепи не позволяет учесть слабое межцепное взаимодействие и топологические ограничения на перемещения цепи. Наиболее простой способ принять во внимание эти факторы состоит в использовании “приближения неподвижных соседних цепей”, в котором все цепи, кроме одной выделенной, считаются “замороженными”. Эта модель предполагает исследование квазиодномерных процессов, локализованных преимущественно на одной цепи. Сразу отметим, что при учете слабого межцепного взаимодействия ожидать появления существенных отличий от приближения изолированной цепи можно только в случаях, когда перемещения, соответствующие локализованному возбуждению, имеют форму кинка, и цепь может “встраиваться” в кристалл лишь при интегральных смещениях, кратных периоду цепи (т.е. у солитона есть топологический заряд). Следовательно, именно топологические ограничения должны быть наиболее важными.

Сверхзвуковые солитоны. Прежде всего естественно поставить вопрос о трансформации, обусловленной межцепным взаимодействием сверхзвуковых солитоноподобных элементарных возбуждений, характерных для изолированной цепи, которые имеют форму кинка (для смещений) и соответствуют локализованным на участке цепи деформациям растяжения или сжатия.

Как показано в работе [14], квазиодномерные сверхзвуковые солитоны растяжения “не выживают” в цепи, окружённой неподвижными соседями, поскольку при реальных инерционных и жесткостных характеристиках и выполнении топологических ограничений область пространственной локализации таких солитонов оказывается столь узкой, что континуальное приближение перестает быть применимым. Однако в той же работе обнаружено, что даже при слабом межцепном взаимодействии элементарные локализованные возбуждения могут образовывать “солитонные молекулы”, эффективная ширина которых достаточно велика, чтобы обеспечить их высокую подвижность. Такие связанные солитоны найдены при решении нелинейного дифференциального уравнения в частных производных относительно продольного смещения цепи, в котором левая часть $L(u)$ совпадает с левой частью уравнения (1), а правая часть, равная

$$L(u) = -\frac{1}{m} \frac{\partial U(u)}{\partial u}, \quad (7)$$

учитывает влияние межцепного взаимодействия. Применимость континуального приближения в данном случае оправдывается достаточно большой

величиной области пространственной локализации связанных солитонов. Потенциал межцепного взаимодействия представляет собой (в силу симметрии кристалла) периодическую функцию, которая может быть получена суммированием потенциалов Леннард-Джонса, описывающих слабые межцепные ван-дер-ваальсовы взаимодействия поскольку сверхзвуковое распространение солитона является следствием внутримолекулярного ангармонизма, детальный учет межцепного ангармонизма [15] в данном случае не требуется.

Приведенное уравнение существенно сложнее одномерных моделей и уравнения нелинейной динамики изолированной цепи, поскольку оно содержит, наряду с градиентными членами (характерными, например, для уравнения Кортеуга-де Фриза), также и неградиентную составляющую (подобно, например, уравнению sin-Гордона). Тем не менее, комбинируя аналитические преобразования и численное решение получаемых в результате трех нелинейных алгебраических уравнений, удается при реальных значениях параметров найти два солитона в сверхзвуковой области (для кристаллического ПЭ), для которых скорость

$$v = 1.385 v_s \text{ (20 км/с) и } 1.012 v_s \text{ (14.89 км/с).}$$

В отличие от изолированной цепи, где существует континуальный сверхзвуковой спектр солитонов растяжения, в данном случае имеются выделенные скорости распространения и другие выделенные параметры солитона. Первое из решений близко к солитону растяжения в изолированной цепи. Однако ширина солитона в данном случае мала, континуальное приближение неприменимо, а в дискретной модели подобный режим не реализуется (об этом свидетельствует и численный анализ). Напротив, параметры второго решения, соответствующие “солитонной молекуле”, согласуются с условиями применимости континуального приближения. Данный вывод подтверждается результатами проведенного численного моделирования [14]. Чтобы реализовать такое моделирование, выбиралась расчетная ячейка в форме прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями по всем трем направлениям, содержащая 23 цепи $(-\text{CH}_2-)^{300}$ и одну цепь, имеющую на два звена меньше. Молекулы формально имели бесконечную длину вследствие наложенных периодических граничных условий. Тем самым любое локализованное возбуждение в выделенной макромолекуле в принципе могло перемещаться вдоль цепи на любое расстояние.

Полимерные цепи имели форму транс-зигзагов (рис. 10), а CH_2 -группы моделировались объединенными атомами с массами $m = 14$ а. е. Валент-

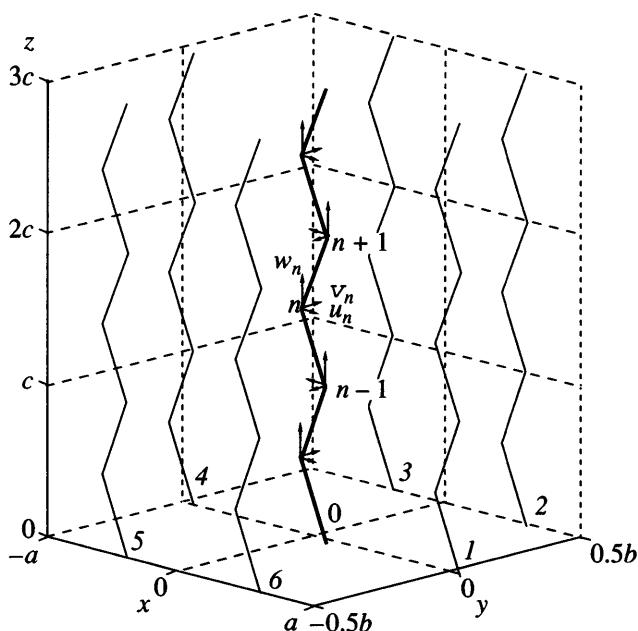


Рис. 10. Схематическое представление кристаллического ПЭ. Показан центральный *транс*-зигзаг (0) и шесть ближайших к нему цепей (1, 2, ..., 6). Для центральной цепи даны локальные системы координат.

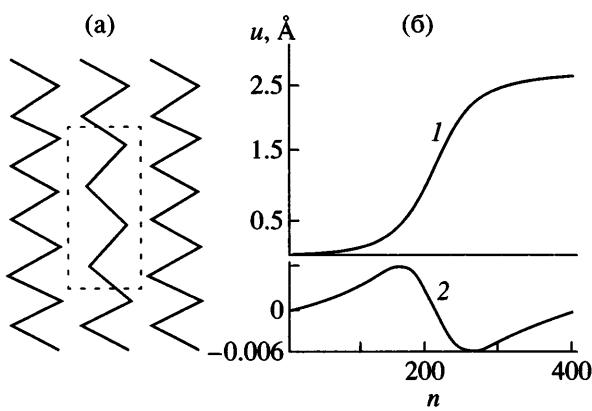


Рис. 11. Дефект растяжения – вакансия звена (без разрыва связей) в зигзагообразной цепи полимерного кристалла: а – общий вид дефекта, б – смещения атомов цепей от их положений равновесий и для цепи с дефектом (1) и соседних цепей (2); n – номер атома.

ные связи в цепи имели фиксированную длину $l = 1.53 \text{ \AA}$. Взаимодействие между атомами задавалось потенциальной функцией $U(\mathbf{r})$.

$$U(\mathbf{r}) = \sum U_3(\theta_i) + \sum U_4(\phi_i) + \sum U_{nb}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (8)$$

Здесь $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – радиус-векторы всех атомов в расчетной ячейке, первый член в правой части содержит суммирование по всем валентным уг-

лам, второй – по всем торсионным углам, а третий – по всем парам частиц, не связанных валентными связями и валентными углами. При этом учитывались взаимодействия не только между частицами, попавшими в расчетную ячейку, но и со всеми их образами в других ячейках. Потенциалы валентного и конформационного угла задавали в виде

$$U_3(\theta) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

$$U_4(\phi) = \alpha \cos \phi + \beta \cos^3 \phi + \gamma,$$

где $\theta_0 = 113^\circ$, $K_\theta = 331.4 \text{ кДж/моль рад}^2$, $\alpha = 18.41 \text{ кДж/моль}$, $\beta = 26.79 \text{ кДж/моль}$, $\gamma = 8.37 \text{ кДж/моль}$. Здесь $\phi = 0$ соответствует заслоненной, а $\phi = 180^\circ$ – развернутой конформациям. Все атомы, разделенные более чем двумя соседями по цепи или принадлежащие разным молекулам, взаимодействовали по закону

$$U_{nb}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(R), & r \leq R \\ 0, & r \geq R \end{cases}, \quad (9)$$

где $U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ – потенциал Леннард–Джонса, R – радиус взаимодействия. В расчетах использовали значения $\epsilon = 0.50 \text{ кДж/моль}$, $\sigma = 3.2 \text{ \AA}$ и $R = 2.25\sigma$.

Уравнения движения рассматриваемой макромолекулярной системы при наличии геометрических ограничений на длины валентных связей в декартовых координатах принимают форму уравнений Лагранжа первого рода

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum \lambda_v \frac{\partial f_v}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, \dots, N,$$

которые вместе с алгебраическими уравнениями для валентных связей

$$f_v(\mathbf{r}_i) = 0, \quad v = 1, \dots, N$$

полностью определяют динамическое поведение системы, как только заданы начальные координаты и скорости всех частиц. Уравнения движения интегрировались численно с использованием ранее разработанного авторами подхода. Расчетная ячейка имела размеры $3a \times 4b \times 150c$ (a , b и c – размеры кристаллографической ячейки, отвечающие минимуму потенциальной энергии системы). В начальный момент времени на выделенной (более короткой) цепи задавался дефект растяжения, соответствующий солитону растяжения. На рис. 11

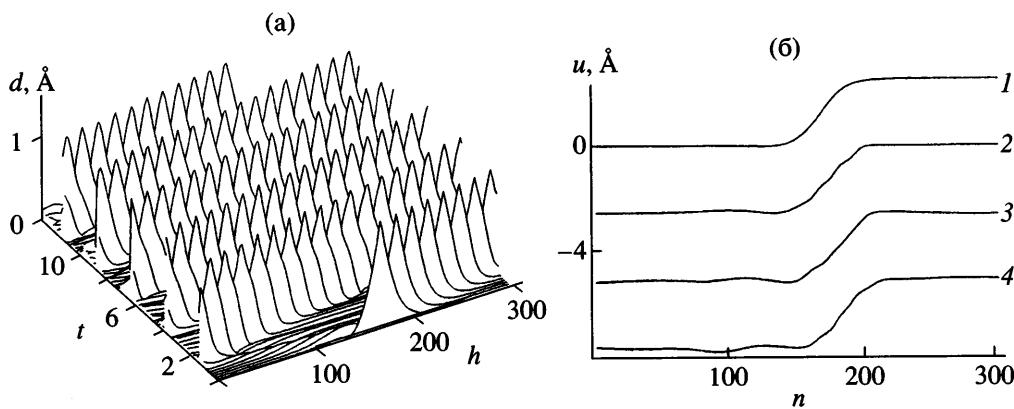


Рис. 12. Движение солитона по цепи, окруженной неподвижными соседними цепями: а – эволюция уединенной волны деформации, б – распределение смещений u в волне по длине цепи в момент времени $t = 0$ (1), 2.65 (2), 5.1 (3) и 7.65 пс (4).

схематически изображена такая ситуация; для наглядности представлена плоская картинка.

При проведении расчетов в приближении неподвижных соседей все макромолекулы кроме одной, несущей солитон, замораживались в своих равновесных положениях. В выделенной молекуле, которая была на два звена короче остальных, задавались смещения групп CH_2 вдоль оси z в соответствии с аналитическим решением. Одновременно задавались смещения атомов в перпендикулярном направлении (по оси Y), чтобы сохранить длину валентных связей. Всем атомам предписывались начальные скорости, также соответствующие аналитическому решению. Последующая эволюция системы полностью определялась уравнениями движения. На рис. 12 демонстрируется движение дефекта растяжения. По вертикальной оси здесь отложена деформация цепи $d = l_s - |u - l_s|$, которая перемещается по цепи как уединенная волна (солитон). Оказалось, что при искусственном “выключении” в некоторый момент межцепных взаимодействий солитоноподобное возмущение распадается на серию из четырех солитонов с параметрами, которые соответствуют солитонам в изолированной полимерной цепи. Таким образом, теоретически предсказанные и наблюдавшиеся при молекулярно-динамическом моделировании сверхзвуковые локализованные возбуждения представляют собой связанные состояния серии солитонов. В изолированной полимерной цепи подобные связанные состояния невозможны.

Дозвуковые солитоны, обусловленные ангармонизмом межцепных взаимодействий. Рассматривавшиеся выше сверхзвуковые солитоноподобные возбуждения обязаны своим существованием внутримолекулярному ангармонизму. Учет межмолекулярного взаимодействия позволяет главным

образом отразить влияние топологических ограничений и существование связанных состояний, причем внутримолекулярный ангармонизм является доминирующим. Данные возбуждения не могут поэтому служить моделями статических точечных (с макроскопической точки зрения) структурных дефектов. Чтобы построить такие модели, необходимо рассмотреть ситуацию, когда доминирует межмолекулярный ангармонизм и приближение изолированной цепи принципиально неприменимо.

В связи с этим уточненный анализ межцепных взаимодействий становится особенно значимым. В работах [15, 16] учитывается также периодичность потенциала валентных углов и не вводится предположение об абсолютной жесткости валентных связей.

Полная энергия (гамильтониан) цепи ПЭ, взаимодействующей с неподвижными соседними цепями, имеет вид

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} M(\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2 + \dot{w}_n^2) + V(\rho_n) + U(\theta_n) + W(\sigma_n) + Z(u_n, v_n, w_n) \right], \quad (10)$$

где w_n – смещение n -й группы CH_2 в направлении оси цепи, u_n , v_n – смещения в трансверсальных направлениях.

Потенциал межцепных взаимодействий может быть представлен бесконечным рядом

$$Z_\infty(u, v, w) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=1}^6 V_{LJ}(r_{k,n}) \quad (11)$$

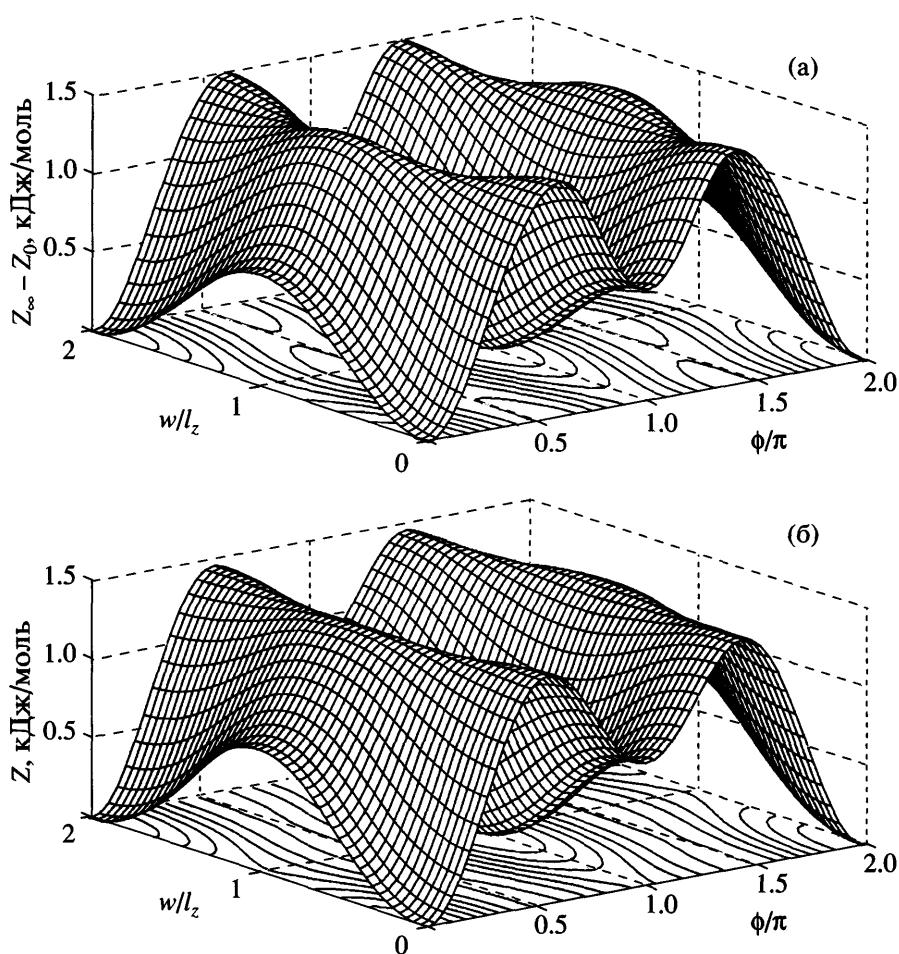


Рис. 13. Двумерная поверхность, соответствующая потенциалу межцепного взаимодействия (а) и аппроксимирующая ее поверхность (б).

Здесь потенциал Леннард–Джонса V_{LJ} описывает взаимодействие выделенного сегмента центральной цепи с сегментом k -й соседней цепи.

Использование бесконечного ряда (11) требует суммирования большого числа членов и приводит поэтому к большим временам счета. Поэтому в работах [15, 16] принималась относительно простая аппроксимация потенциала

$$\begin{aligned} Z(u, v, w) = & \epsilon_w \sin^2(\pi w/l_z) + \\ & + \frac{1}{2} K_u [1 + \epsilon_u \sin^2(\pi w/l_z)] \times \\ & \times \left\{ u - \frac{1}{2} l_x [1 - \cos(\pi w/l_z)] \right\}^2 + \\ & + \frac{1}{2} K_v [1 + \epsilon_v \sin^2(\pi w/l_z)] v^2, \end{aligned} \quad (12)$$

представляющая собой периодическую функцию продольного смещения w и угла вращения *транс*-зигзага относительно его продольной оси. Локальные координаты цепи u и v могут быть выражены через угол вращения ϕ

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

Показано, что при реальных значениях параметров достигается практически полное соответствие межцепного потенциала (11) и его аналитической аппроксимации (12) (рис. 13).

Структура потенциала (12) позволяет предсказать (из соображений симметрии) возможные типы локализованных возбуждений солитонного типа. Они определяются возможными “путями перехода” из одного минимума межцепного потенциала (12) в другой его минимум. *Транс*-зигзаг преобразуется “в себя” следующими элементарными изометрическими преобразованиями: сдви-

гом вдоль оси цепи на один период; сдвигом на полпериода и вращением цепи вокруг ее оси на угол π ; вращением цепи на угол 2π . Переходы из точки $(0, 0)$ к точке $l_z, 0$, из точки $(0, 0)$ в точку $l_z/2, \pi$ и из точки $(0, 0)$ в точку $l_z, 2\pi$ идентифицируются с первым, вторым и третьим преобразованиями соответственно. Каждое из этих преобразований требует преодоления энергетического барьера (рис. 13). Все другие изометрические преобразования, сохраняющие форму *транс*-зигзага неизменной, представляют собой композиции этих трех и обратных им преобразований.

Отсюда следует, что возможны лишь три типа локализованных топологических дефектов: чистое растяжение (сжатие) цепи, растяжение (сжатие), сопровождаемое закручиванием на угол π , и чистое закручивание на угол 2π . Определив угол скручивания цепи как

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

где i – мнимая единица, можно ввести топологический заряд структурного дефекта как вектор $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$, где $q_1 = \frac{w_{+\infty} - w_{-\infty}}{2l_z}$, $q_2 = \frac{\Phi_{+\infty} - \Phi_{-\infty}}{2\pi}$. Тогда топологические дефекты первого типа имеют топологический заряд $\mathbf{q} = (\pm 1, 0)$, второго типа – $\mathbf{q} = (\pm 0.5, \pm 0.5)$ и третьего – $\mathbf{q} = (0, \pm 1)$.

Для нахождения солитонного решения с топологическим зарядом $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$ необходимо решить уравнения движения [16] при граничных условиях

$$\begin{aligned} u_{-\infty} &= 0; & v_{-\infty} &= 0; & w_{-\infty} &= 0 \\ u_{-\infty} &= l_x(1 - \cos 2q_2\pi)/2; & v_{-\infty} &= 0; & w_{-\infty} &= 2l_z q_1 \end{aligned} \quad (13)$$

Рассмотрим последовательно солитоны всех типов.

Солитоны первого типа ($\mathbf{q} = (\pm 1, 0)$) с макроскопической точки зрения соответствуют вакансиям в цепи полимерного кристалла. В работах [17, 18] показано, что простейшее описание динамики вакансий в приближении неподвижных соседей может быть сведено к уравнению sin-Гордона для продольных смещений групп CH_2 . Соответствующий эффективный потенциал межцепных взаимодействий (12) может быть аппроксимирован с точностью до двух процентов двумя гармониками

$$V(u) = A \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi}{c} u \right) \right] \quad (14)$$

при $A = 0.274$ кДж/моль. Здесь величина A характеризует высоту барьера между двумя соседними равновесными положениями атомов в потенци-

ле (14). Переход в гамильтониан системы к континуальному приближению (что в случае длинных волн оправдано вследствие относительной слабости межмолекулярного взаимодействия) при пренебрежении дисперсией и нелинейностью, обусловленными внутримолекулярными взаимодействиями, приводит к уравнению sin-Гордона [18]

$$mu_{tt} - Ku_{zz} + A \left(\frac{2\pi}{c} \right)^2 \sin \left(\frac{2\pi u}{c} \right) = 0,$$

где $v_s = \sqrt{\frac{K}{m}}$ – скорость продольного звука в изолированной цепи, а $K = K_0 \left(2 \operatorname{tg} \frac{\theta_0}{2} \right)^2$.

Соответствующее солитонное решение (кинк) имеет вид

$$w(z, t) = \frac{c}{\pi} 2 \operatorname{arctg} \exp \left(\frac{z - vt}{L} \right) \quad (15)$$

Здесь v – скорость солитона ($v < v_s$), $L = L_0 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_s} \right)^2}$, полуширина неподвижного дефекта $L_0 = \frac{c}{2\pi\sqrt{A}}$ тем больше, чем жестче цепь относительно межцепных взаимодействий. При реальных значениях параметров кристалла $v_s \approx 14.76$ км/с, $L_0 \sim 35(c/2)$.

Таким образом, вакансия без разрыва ковалентных связей может перемещаться вдоль цепи с дозвуковой скоростью, сохраняя локализацию и не нарушая кристаллическую структуру вне области дефекта. Это означает, что в области скоростей, не слишком близких к скорости звука, подвижность вакансий реализуется по солитонному механизму; при $v \rightarrow v_s$ уже нельзя пренебречь ни дискретностью, ни внутримолекулярной нелинейностью, так как солитоны становятся слишком "узкими". Следует, однако, иметь в виду, что данный вывод пока основан на приближении неподвижных соседних цепей, и он должен быть обоснован путем исследования динамики вакансий в кристалле со всеми подвижными цепями.

Как и следовало ожидать, результаты молекулярно-динамического моделирования динамики вакансий при закрепленных соседних цепях хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями. Дефект при всех выбранных значениях скорости (0.9, 0.45 и 0.1 от скорости звука) движется вдоль цепи практически без изменения скорости в течение по крайней мере 100 пс. За это время он

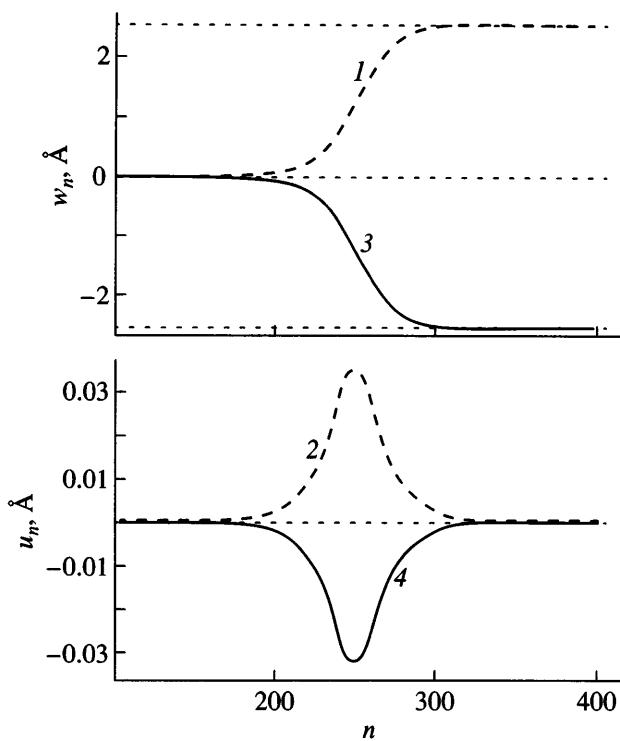


Рис. 14. Профили топологического солитона с зарядом $\mathbf{q} = (1, 0)$ (1, 2) по компонентам w_n (1, 3), u_n (2, 4) после прохода 10000 звеньев цепи ($\tau = 40010.2$, $s = 0.2499$) и солитона с $\mathbf{q} = (-1, 0)$, (3, 4) ($\tau = 40011$, $s = 0.2499$). Начальная скорость солитонов $s = 0.25$.

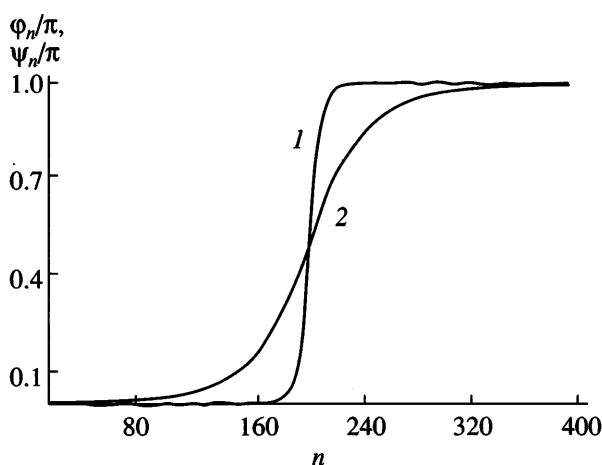


Рис. 15. Статический точечный дефект кручения с растяжением в цепи полимерного кристалла: координаты атомов цепи с дефектом в цилиндрической системе координат с осью, направленной вдоль оси молекулы: 1 – угол ϕ_n/π (ϕ в рад), 2 – для $\psi_n/\pi = (2/c)u_n$ (u_n – продольное смещение от положения равновесия); показана форма дефекта после релаксации кристалла в течение 15 пс, отличие приведенных кривых от аналитического решения не превышает 0.005.

успевает пройти 5186, 2593 и 576 периодов цепи соответственно.

Полученные в работе [18] данные подтверждаются расчетами [16] с использованием численно-вариационного метода и метода молекулярной динамики. На рис. 14 показан профиль топологического солитона с зарядом $\mathbf{q} = (1, 0)$ при начальной скорости $s = 0.25$. На основе численного исследования динамики термализованной цепи в приближении неподвижных соседних цепей сделан вывод об устойчивости топологических дефектов с зарядом $\mathbf{q} = (\pm 1, 0)$ к тепловым колебаниям цепи вплоть до температур, предшествующих плавлению.

Солитоны второго типа ($\mathbf{q} = (\pm 0.5, \pm 0.5)$) соответствуют комбинированному дефекту растяжения (сжатия) – кручения (рис. 15). Рассмотрим простейшее аналитическое описание точечного дефекта этого типа в континуальном приближении при допущении о неподвижности соседних цепей [17, 19].

Эффективный потенциал межцепного взаимодействия для объединенного атома с номером n , генерируемый неподвижными соседями в устойчивой равновесной решетке полимерного кристалла, должен быть двухъярусным с разными минимумами в точках $(\phi_n, \psi_n) = (0, 0)$ и $(\phi_n, \psi_n) = (\pi, \pi)$. Здесь ϕ_n – угол в цилиндрической системе координат с осью, направленной вдоль оси молекулы, $\psi_n = (2\pi/c)w_n$, где w_n – продольное смещение из положения равновесия.

Численно этот потенциал получается в результате расчета энергии кристалла со всеми закрепленными молекулами, кроме одной, при смещении выделенной молекулы и повороте как целого вдоль оси. В устойчивой равновесной конфигурации кристалла, соответствующей моноклинной решетке, для которой потенциал межцепного взаимодействия существенно проще, чем для орторомбической решетки, функция $V(\phi_n, \psi_n) = A(1 - \cos \phi_n \cos \psi_n) + B(1 - \cos 2\phi_n)$ при $A \sim 0.274$ кДж/моль, $B \sim 0.865$ кДж/моль аппроксимирует этот потенциал с погрешностью менее 10% от его максимального значения. Линии уровня этой функции показаны на рис. 16.

Если добавить к приведенному потенциальному слагаемое $C(1 - \cos 4\phi_n)$ при $C = -0.067$ кДж/моль, то погрешность уменьшится до 2%. В этом анализе не учитывается зависимость потенциала V от поперечных смещений, поскольку для длинных волн (с характерным масштабом много большим, чем расстояния между атомами цепи) поперечные смещения атомов много меньше продольных. Переходя к

континуальному приближению (что оправдано в силу относительной слабости межмолекулярного взаимодействия) и пренебрегая дисперсией и нелинейностью, обусловленными внутримолекулярными взаимодействиями, можно получить лагранжиан системы в виде

$$L = \int_{l_0 s_0} dx \left[I_\phi \frac{\dot{\Phi}_t^2}{2} + I_\psi \frac{\dot{\Psi}_t^2}{2} - K_\phi \frac{\Phi_t^2 x}{2} - K_\psi \frac{\Psi_t^2 x}{2} - V(\Phi, \Psi) \right],$$

где константы связаны с параметрами численной модели кристалла соотношениями

$$I_\phi = m \left(\frac{l_0 c_0}{2} \right)^2, \quad I_\psi = m \left(\frac{l_0 s_0}{\pi} \right)^2$$

$$K_\phi = l_0^2 (\beta + 9\gamma), \quad K_\psi = \left(\frac{2l_0 s_0^2}{\pi c_0} \right)^2 K_\theta,$$

в которых $s_0 = \sin(\theta_0/2)$, $c_0 = \cos(\theta_0/2)$.

Здесь I_ϕ и I_ψ , K_ϕ и K_ψ – соответственно инерционные и жесткостные параметры цепи – “крутильные” (по ϕ) и “продольные” (по ψ). Для принятых численных параметров кристалла $I_\phi/I_\psi \approx 1.08$, $K_\phi/K_\psi \sim 0.29$.

Таким образом, была получена простейшая модель для двух связанных полей с разными “жесткостями” и “инертностями”, причем связь между ними реализуется только за счет ангармонизма межцепного потенциала. О более точном континуальном описании см. в работе [16].

Рассматриваемому лагранжиану соответствуют связанные уравнения эволюции полей ϕ и ψ

$$\begin{aligned} I_\phi \Phi_{tt} - K_\phi \Phi_{xx} + A \sin \phi \cos \psi + 2B \sin 2\phi &= 0 \\ I_\psi \Psi_{tt} - K_\psi \Psi_{xx} + A \sin \psi \cos \phi &= 0 \end{aligned} \quad (16)$$

Отсюда видно, что в линеаризованных уравнениях, которые получаются заменой синусоидальных функций их аргументами, а косинусоидальных – единицами, уравнения для переменных ϕ и ψ разделяются и дают две ветви дисперсионной кривой. Ветвям соответствуют две скорости звука – “крутильного” $v_\phi = \sqrt{K_\phi/I_\phi} \sim 7.63$ км/с и “продольного” $v_\psi = \sqrt{K_\psi/I_\psi} \sim 14.70$ км/с звуков. В континуальной модели это максимальные скорости распространения малоамплитудных возмущений по переменным ϕ и ψ соответственно.

Далее предполагается, что система уравнений (16) имеет решение, описывающее уединенную нелинейную волну, движущуюся со скоростью $v \geq 0$ в направлении положительных значений x , в форме “спаренных” кинков: $\phi = \phi(x - vt)$, $\psi = \psi(x - vt)$, причем функции ϕ и ψ таковы, что при изменении

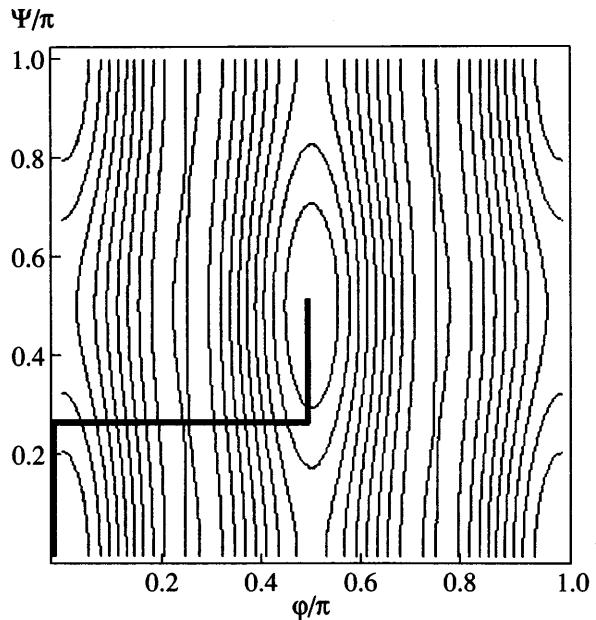


Рис. 16. Линии уровня потенциальной поверхности для подложки, генерируемой неподвижными соседними цепями, на плоскости (ϕ, ψ) . Ломанная линия показывает “орбиту” нулевого аналитического приближения $L_\phi/L_\psi \rightarrow 0$ при решении системы уравнений (16).

времени t от $-\infty$ до $+\infty$ они изменяются от π до 0. Тогда эта волна соответствует кинку кручения на 180° с растяжением на полпериода цепи. При ее прохождении по цепи все частицы будут поочереди перемещаться в положения их ближайших соседей в направлении отрицательных x .

Если решение такого вида существует, то проблема состоит в отыскании правильной “орбиты” на плоскости $\phi\psi$. Известно точное решение такой задачи в случае одинаковых жесткостных и инерционных параметров полей для ряда простых полиномиальных потенциалов $V(\phi, \psi)$ (см. монографию [20] и ссылки в ней, а также работу [21]). В рассматриваемом случае можно последовательно находить приближения к решению, считая, что ширина кинка L_ϕ по ϕ много меньше, чем его ширина L_ψ по ψ . В самом деле, “крутильная” жесткость цепи K_ϕ существенно меньше, чем “продольная” жесткость K_ψ , а межцепное взаимодействие для ϕ жестче, чем для ψ , из-за наличия большого слагаемого $B(1 - \cos 2\phi_n)$ в потенциале. В пределе $L_\phi/L_\psi \rightarrow 0$ орбита будет приближаться к ломаной кривой, показанной на рис. 16. При конечном значении этого параметра первое приближение к решению можно получить, считая в уравнении для ϕ кинк по ψ “бесконечно широким” и полагая $\psi \rightarrow \pi/2$; а уравнение для ψ ре-

шая в двух областях: при $x - vt < 0$, заменяя ϕ нулем, при $x - vt \geq 0$, проводя замену $\phi \rightarrow \pi$ и сшивая затем решения в точке $x - vt = 0$; такой способ решения близкой системы уравнений был предложен в работе [17]. В рассматриваемом случае все три соотношения сводятся к уравнениям sin-Гордона. После сшивки решений получаем

$$\phi_1 = 2 \operatorname{arctg} \exp \left[\frac{x - vt}{L_\phi \sqrt{1 - (v/v_\phi)^2}} \right] \quad (17)$$

Здесь $L_\phi = \sqrt{\frac{K_\phi}{4B}} \sim 5.08 \frac{c}{2}$,

$$\psi_1 = \begin{cases} 4 \operatorname{arctg} \exp \left[\frac{x - vt}{L_\psi \sqrt{1 - (v/v_\psi)^2}} - \ln \operatorname{tg} \left(\frac{3\pi}{8} \right) \right] \\ \text{при } x - vt < 0, \\ 4 \operatorname{arctg} \exp \left[\frac{x - vt}{L_\psi \sqrt{1 - (v/v_\psi)^2}} + \ln \operatorname{tg} \left(\frac{3\pi}{8} \right) - \pi \right] \\ \text{при } x - vt \geq 0, \end{cases} \quad (18)$$

где $L_\psi = \sqrt{\frac{K_\psi}{A}} \sim 33.5 \frac{c}{2}$, а скорость кинка v должна

быть меньше, чем меньшая из скоростей v_ϕ и v_ψ . Очевидно, параметр L_ϕ/L_ψ действительно мал.

Далее можно искать решение в виде $\phi = \phi_1 + \phi_2 + \dots$, $\psi = \psi_1 + \psi_2 + \dots$, уточняя форму кинков. Однако важно заметить, что эта процедура, хотя и дает возможность найти зависимость формы кинка по ϕ от параметров L_ϕ и v_ϕ , а формы кинка по ψ – от параметров L_ψ и v_ψ , не может привести к изменению величины максимальной скорости кинка. В случае, противоположном рассматриваемому (одинаковые жесткостные и инерционные параметры полей [21]), точное решение также допускает любые дозвуковые скорости “спаренных” волн.

Итак, если взаимодействие $V(\phi, \psi)$ таково, что существует “орбитальное” решение в виде “спаренной” уединенной волны $\phi - \psi$, то при малом значении параметра L_ϕ/L_ψ форма волны приближенно дается формулами (17), (18), а скорость $v < v_\phi < v_\psi$.

Таким образом, дефект кручения с растяжением без разрыва ковалентных связей (рис. 15), согласно приведенному аналитическому решению, может перемещаться вдоль цепи с дозвуковой скоростью $v < v_\phi < v_\psi$, сохраняя локализацию и не нарушая вне области дефекта кристаллическую структуру. Это означает, что в области скоростей,

не слишком близких к скорости звука, динамика дефектов должна быть солитонной; при $v \rightarrow v_\phi$, как и в случае вакансии, уже нельзя пренебрегать ни дискретностью, ни внутримолекулярной нелинейностью, так как солитоны оказываются слишком узкими. Поскольку при аналитическом решении был принят ряд априорных предположений, в дополнение к нему было проведено численное молекулярно-динамическое моделирование.

Для рассматриваемой системы характерны следующие временные масштабы: время пробега “продольным” звуком одного периода цепи 1.7×10^{-2} пс, время пробега ширины дефекта по ϕ около 0.58 пс; время пробега “крутильным” звуком ширины дефекта по $\phi \sim 0.17$ пс.

В молекулярно-динамическом эксперименте на одной из молекул отрелаксированного и охлажденного до 0.01 К кристалла задавались смещения и скорости атомов согласно приближенным аналитическим зависимостям (17), (18), после чего изучалась эволюция дефекта в течение длительного времени (порядка сотен пикосекунд).

Оказалось, что использованное аналитическое приближение (17), (18) в случае статического кинка аппроксимирует экспериментально наблюдаемые кривые (рис. 15) с погрешностью менее 0.5% от величины скачка.

В численном эксперименте отслеживались положение x_{cm} и скорость движения v_{cm} центра масс цепи с дефектом, которые легко пересчитываются в смещение и скорость дефекта: $x_{def} = -N_l[x_{cm} - x_{cm}(t=0)]$, $v_{def} = -N_l v_{cm}$, где число атомов в цепи с дефектом $N_l = 399$.

Профили топологических структурных дефектов с зарядами $q = (0.5, 0.5)$ и $q = (-0.5, 0.5)$ в ортогональной решетке ПЭ [15, 16], полученные при допущении о неподвижности соседних цепей, представлены на рис. 17. Как и вакансии, дефекты второго типа оказываются устойчивыми к тепловым возмущениям. Что касается солитонов третьего типа с зарядами $q = (0, \pm 1)$ в ПЭ, то они, как показано в работе [16], неустойчивы по отношению к тепловым возмущениям.

В заключение приведем полученные в работе [16] результаты, относящиеся к области существования топологических солитонов и зависимости их параметров от скорости распространения (рис. 18), а также данные о взаимодействии солитонов различных типов (рис. 19, таблица).

Топологические солитоны в кристаллическом ПТФЭ. Как и в случае ПЭ, приближение неподвижных соседних цепей для кристаллического ПТФЭ обосновывается относительной слабостью межцеп-

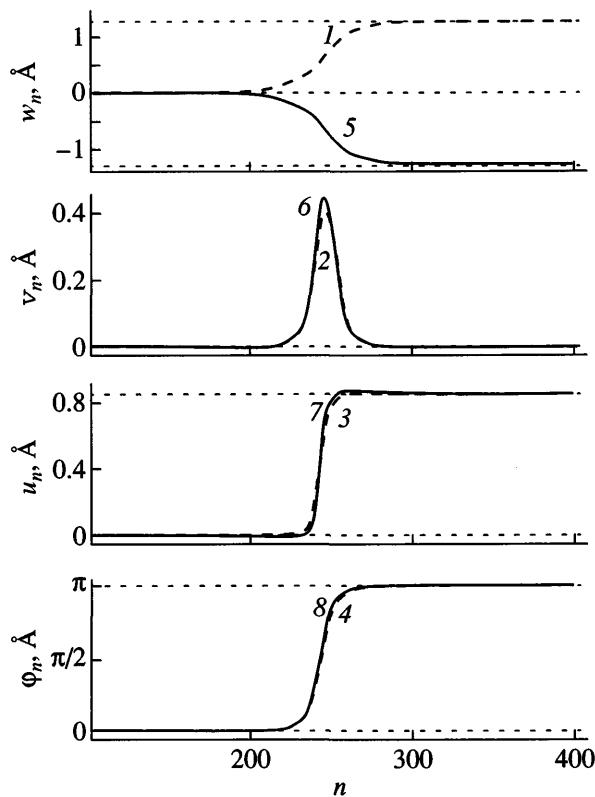


Рис. 17. Профили топологического солитона с зарядом $\mathbf{q} = (0.5, 0.5)$ (1–4) по компонентам w_n , ($1, 5$), v_n (2, 6), u_n (3, 7), ϕ_n (4, 8) после прохода 10000 звеньев цепи ($\tau = 40127.2$, $s = 0.2492$) и солитона с $\mathbf{q} = (-0.5, 0.5)$ (5–8) ($\tau = 40174$, $s = -0.2488$). Начальная скорость солитонов $s = 0.25$.

ных взаимодействий. В настоящее время еще нет данных, подтверждающих или опровергающих возможность существования сверхзвуковых солитонов, характерных для изолированной цепи ПТФЭ, при учете межцепенных взаимодействий. В то же время наличие топологических дефектов, обусловленных ангармонизмом межцепенных взаимодействий, не вызывает сомнений. Хотя здесь также можно предсказать существование и типы таких дефектов из соображений симметрии, определение их пространственной конфигурации, спектров скоростей, устойчивости и возможности аккумуляции остается сложной для приложений задачей. Результаты ее решения с использованием численно-вариационного метода и молекулярно-динамического моделирования приведены в работе [22]. Показано, что в приближении неподвижных соседей в цепи ПТФЭ существуют четыре типа топологических дефектов.

Дефект первого типа с топологическим зарядом $\mathbf{q} = (1, 0)$ образован в результате поворота части цепи на угол $2\pi - \Delta\phi$ и одновременного сдвига

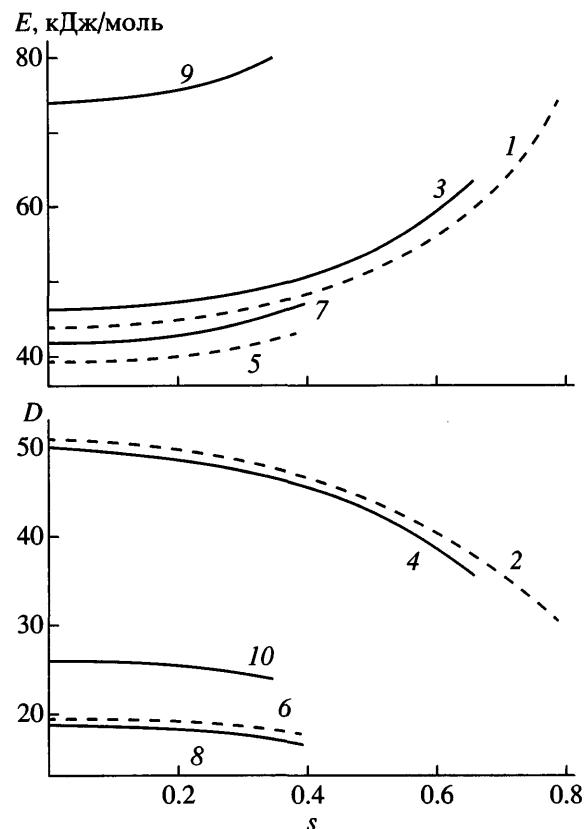


Рис. 18. Зависимости от безразмерной скорости s энергии E (1, 3, 5, 7, 9) и ширины D (2, 4, 6, 8, 10) для солитона с топологическим зарядом $\mathbf{q} = (1, 0)$ (1, 2); $\mathbf{q} = (-1, 0)$ (3, 4); $\mathbf{q} = (-0.5, 0.5)$ (5, 6); $\mathbf{q} = (-0.5, 0.5)$ (7, 8) и $\mathbf{q} = (0, 1)$ (9, 10).

вдоль оси z на $-\Delta z$. При этом сегмент цепи с номером n занимает место сегмента с номером $n + 1$. Профиль дефекта не является гладким по радиальной (r_n), а также угловой (ϕ_n) компонентам, он не может распространяться как уединенная волна и обладает лишь диффузионным механизмом движения. Это же относится к дефектам с зарядами $\mathbf{q} = (0, 1)$ и $\mathbf{q} = (1, 1)$. Первый из них образован вращением части цепи на угол $\Delta\phi$ и сдвигом вдоль оси z на Δz ; в таком случае сегмент с номером n занимает место сегмента с номером $n + 1$. Второй – отвечает повороту части спирали на 360° .

Наконец, топологический дефект с зарядом $\mathbf{q} = (-1, 1)$, соответствующий вращению части цепи на угол $2(\pi - \Delta\phi)$ и сдвигу вдоль оси z на $2\Delta z$ (сегмент с номером n занимает место сегмента с номером $n + 2$), имеет гладкий профиль, как и дефект с противоположным зарядом $\mathbf{q} = (1, -1)$ (рис. 20). Для обоих дефектов, в отличие от упомянутых выше, первая собственная частота дефекта $\omega_0 = 0$, что свидетельствует о подвижности солитонного

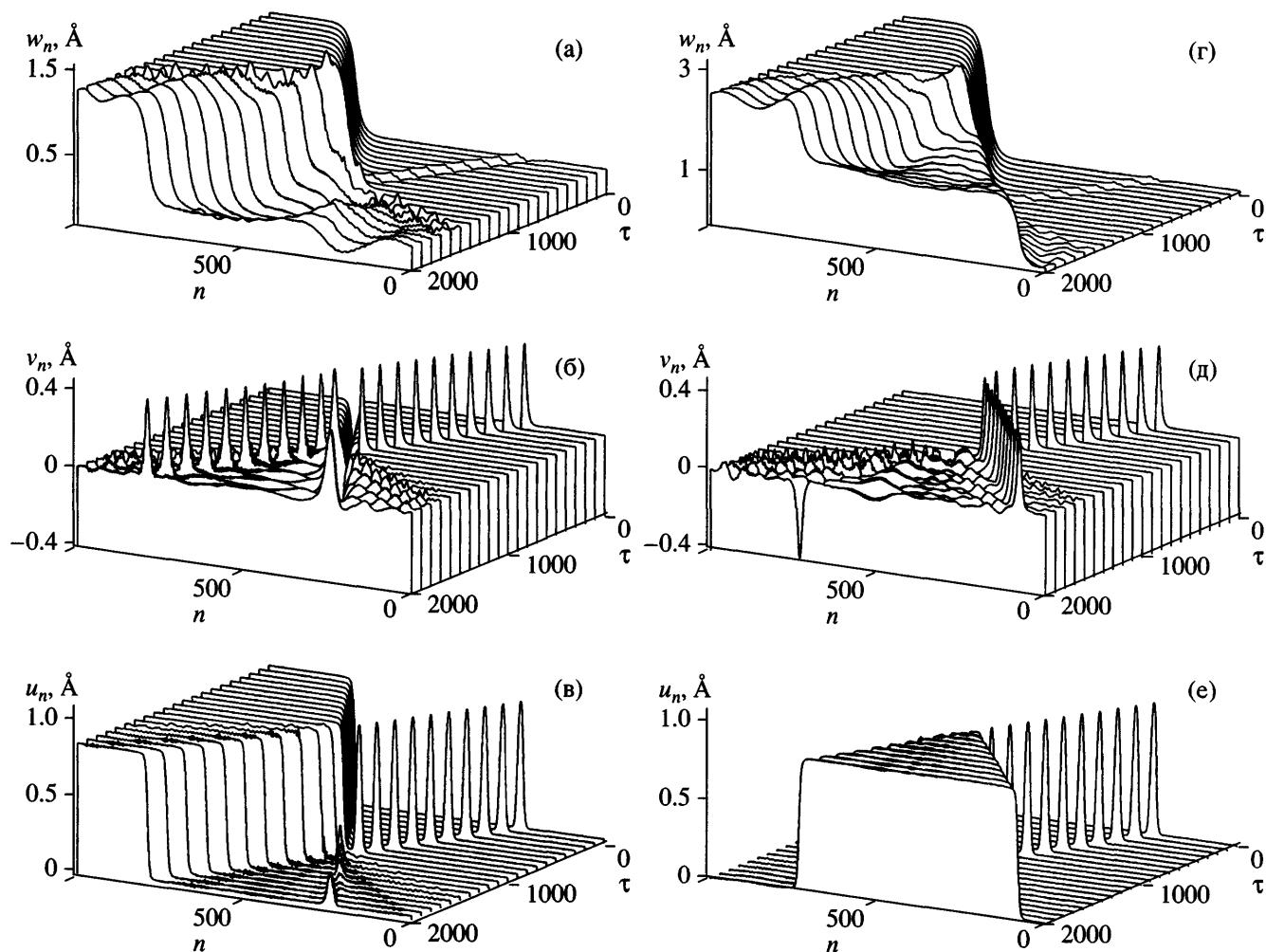


Рис. 19. Образование солитона (а–в) и двух солитонов (г–е) с топологическим зарядом $q = (0.5, 0.5)$ при столкновении солитонов с зарядами $q_1 = (0, 1)$ и $q_2 = (0.5, -0.5)$. Столкновение сопровождается интенсивным излучением фонон. Показаны профили солитонов по компонентам w_n (а, г), v_n (б, д) и u_n (в, е).

типа. В работе [22] показано, что они действительно могут распространяться с постоянной дозвуковой скоростью без заметного искажения профиля. Изучена также устойчивость топологических структурных дефектов к тепловым возмущениям.

Моделирование точечных структурных дефектов в трехмерном полимерном кристалле (учет подвижности всех цепей)

Исследование локализованных дефектов и возбуждений с использованием модели трехмерного кристалла преследует следующие цели: в случае точечных дефектов – обосновать результаты, полученные в приближении неподвижных соседей, и выявить возможные и необходимые поправки; для линейных и двумерных структурных дефектов – построить простейшие модели, допускающие

аналитическое исследование, и провести молекулярно-динамическое моделирование.

Сверхзвуковые и дозвуковые топологические солитоны в кристаллическом ПЭ. Результаты аналитического и молекулярно-динамического исследования топологических солитонов в цепи кристаллического ПЭ, полученные при допущении о замораживании соседних цепей, были подтверждены аналитически и компьютерным моделированием трехмерного кристалла с учетом подвижности всех его цепей [18, 19]. Описание расчетной ячейки и потенциалы взаимодействия приведены выше.

Сверхзвуковые вакансии. Результаты моделирования, представленные на рис. 21, демонстрируют, что во временном диапазоне ~ 5 пс (соответствующий пространственный диапазон ~ 75 нм) сверхзвуковая вакансия распространяет-

Зависимость результата столкновения солитонов от их топологических зарядов q_1, q_2

Состояние цепи до столкновения		Состояние цепи после столкновения
q_1	q_2	
(0, ±1)	(0, ±1)	(0, ±1) + (0, ±1) (упругое отражение)
(0, ±1)	(0, ±1)	бризер + фонон (рекомбинация солитонов)
(0, 1)	(±0.5, -0.5)	(±0.5, 0.5) + бризер + фонон (частичная рекомбинация солитонов)
(0, 1)	(±0.5, 0.5)	(±0.5, 0.5) + (0, 1) (прохождение солитонов друг сквозь друга)
(0, -1)	(±0.5, 0.5)	(±0.5, -0.5) + бризер + фонон (частичная рекомбинация солитонов)
(0, -1)	(±0.5, -0.5)	(±0.5, -0.5) + (0, -1) (прохождение солитонов друг сквозь друга)
(0, ±1)	(1, 0)	(0.5, ±0.5) + (0.5, ±0.5) + фонон (изменение типа солитонов)
(0, ±1)	(-1, 0)	(-0.5, ±0.5) + (-0.5, ±0.5) + фонон (изменение типа солитонов)
(±0.5, ±0.5)	(±0.5, ±0.5)	бризер + фонон (рекомбинация солитонов)
(±0.5, ±0.5)	(±0.5, ±0.5)	бризер + фонон (рекомбинация солитонов)
(±0.5, ±0.5)	(±0.5, ±0.5)	(±0.5, ±0.5) + (±0.5, ±0.5) (упругое отражение солитонов)
(±0.5, ±0.5)	(±0.5, ±0.5)	(±0.5, ±0.5) + (±0.5, ±0.5) (прохождение солитонов друг сквозь друга)
(±1, 0)	(±0.5, 0.5)	(±0.5, 0.5) + фонон (частичная рекомбинация солитонов)
(±1, 0)	(±0.5, -0.5)	(±0.5, -0.5) + фонон (частичная рекомбинация солитонов)
(±1, 0)	(±0.5, ±0.5)	(±1, 0) + (±0.5, ±0.5) (упругое отражение солитонов)
(±1, 0)	(±1, 0)	(±1, 0) + (±1, 0) + фонон (прохождение солитонов друг сквозь друга)
(±1, 0)	(±1, 0)	(±1, 0) + (±1, 0) (упругое отражение солитонов)

ся со скоростью ~ 15 км/с без заметного искажения профиля. Тем самым подтверждаются результаты аналитического и молекулярно-динамического исследования в приближении неподвижных соседей. Для подтверждения солитонной природы рассматриваемых возбуждений были изучены их столкновения. Показано, что, как и в случае неподвижных соседей, взаимодействие локализованных возбуждений оказывается упругим.

Дозвуковые солитоны растяжения. В случае, когда все молекулы в кристалле ПЭ подвижны, характер динамики солитонов растяжения при скоростях, соответствующих 0.45 и 0.1 от скорости звука, практически не изменяется по сравнению с приближением неподвижных соседних цепей [18]. Только при начальной скорости дефекта, составляющей $0.9v_s$, наблюдается уменьшение скорости вплоть до величины $0.6v_s$ (рис. 22).

Дозвуковые солитоны кручения и растяжения. Результаты моделирования эволюции дефектов кручения с растяжением с теми же начальными скоростями порядка 0.9, 0.45, 0.2 и 0.1 от скорости нижнего (“крутильного”) звука, полученные для устойчиво равновесного кристалла при всех подвижных молекулах, оказываются очень близкими к результатам для образца с закрепленными соседними цепями.

В численном эксперименте наблюдается солитонный тип подвижности дефектов. Они устойчиво перемещаются вдоль цепи, но углы наклона кривых смещение–время несколько меньше, чем в случае неподвижных соседей, а средние скорости немного флюктуируют и слегка уменьшаются даже для двух самых медленных дефектов.

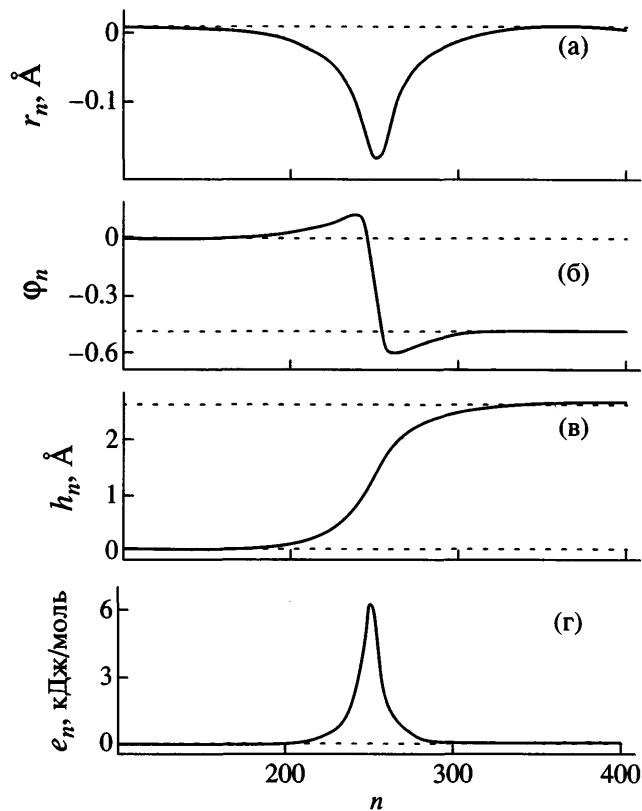


Рис. 20. Распределение в области локализации солитона с топологическим зарядом $q = (-1, 1)$ радиальных r_n (а), угловых ϕ_n (б), продольных h_n (в) смещений звеньев спирали и энергии деформации цепи e_n (г).

Колебания величины смещений и едва заметное дополнительное падение скоростей – единственное прямое следствие подвижности соседних цепей кристалла.

Таким образом, динамика точечных дефектов кручения с растяжением в полимерном кристалле имеет солитонный характер: дефекты сохраняют начальные скорости, если они лежат ниже некоторой величины, составляющей ~ 0.34 от скорости нижнего (“крутильного”) звука – теоретической границы спектра. Движение дефекта кручения с растяжением в цепи полимерного кристалла при скоростях ниже “крутильного” звука практически не зависит от того, подвижны или неподвижны окружающие цепи.

Наличие верхней границы спектра скоростей солитонов кручения с растяжением осталось незамеченным при изучении дефектов методом молекулярной динамики в работе [23], в которой рассматривалась близкая модель ПЭ с объединенными атомами. Причина этого – очень малое время слежения за эволюцией солитонов. В статьях [16, 24] для других значений параметров модельного кристалла такая граница была обнаружена (в случае неподвижных соседних цепей) численно-вариационным методом; оказалось, что численный экстремум лагранжиана системы существует для решений в виде уединенной волны только при скоростях ниже некоторой предельной. Однако причина возникновения этой границы в данных работах не обсуждалась.

По-видимому, она состоит в следующем: из-за взаимодействия полей φ и ψ происходит перекачка энергии нелинейной волны по ψ в фононные (или локализованные вблизи кинка) моды φ и наоборот, перекачка энергии нелинейной волны по φ в фононные (или локализованные вблизи кинка) моды ψ . Конечно, “орбитальное” аналитическое приближение не может описать такую передачу энергии от нелинейной волны к линейным модам системы.

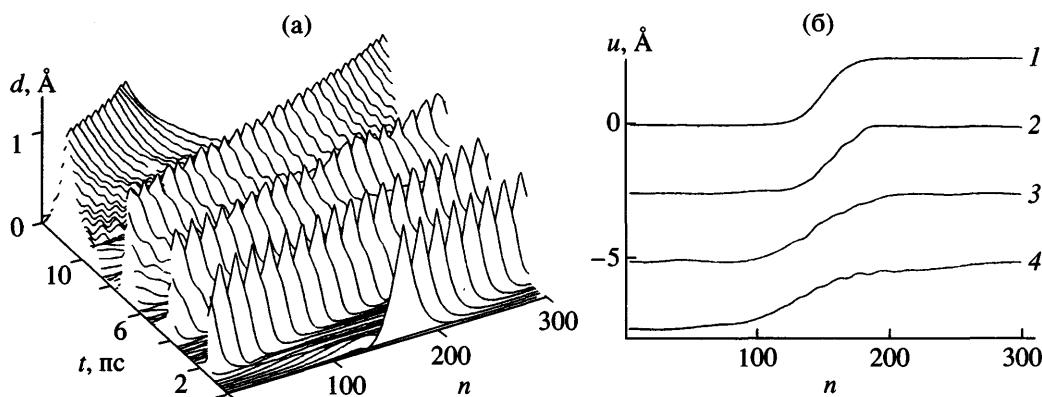


Рис. 21. Движение сверхзвуковой вакансии в кристалле при учете всех степеней свободы: а – эволюция уединенной волны деформации, б – распределение смещений u в волне по длине цепи при $t = 0$ (1), 2.55 (2), 5.55 (3) и 8.25 пс (4).

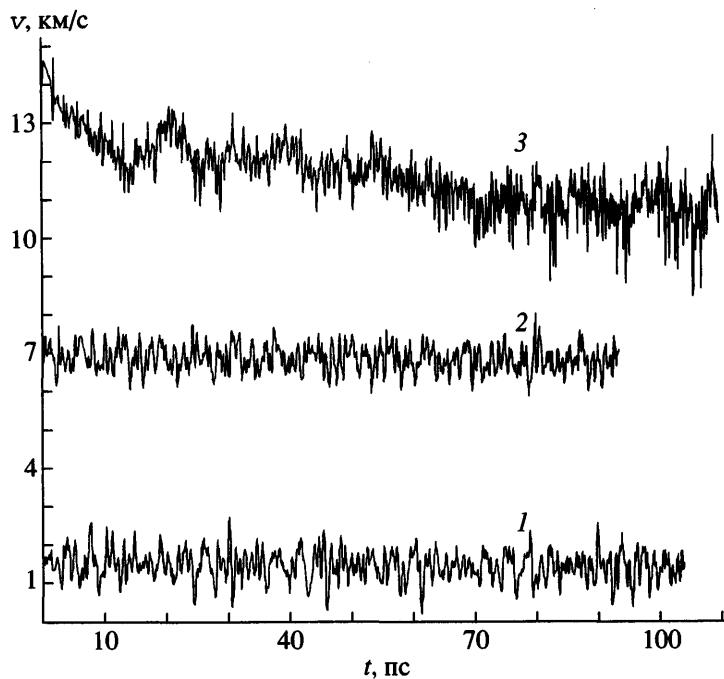


Рис. 22. Эволюция скорости дефекта в кристалле $v(t)$. Начальная скорость $v(0)/v_s = 0.1$ (1), 0.45 (2) и 0.9 (3).

Отметим, что аналогичное описание статических точечных дефектов в кристаллическом ПЭ с учетом как их ядер, так и “ дальних” полей, рассчитываемых в рамках анизотропной линейной теории упругости, было дано в работе [25]. Возможность такого описания обусловлена сильной локализацией ядра точечного дефекта, что позволяет обосновать применимость приближения неподвижных соседей.

Линейные и двумерные структурные дефекты в полимерном кристалле

Линейные пространственно локализованные дефекты. Понятие о линейных пространственно локализованных дефектах было введено в физику твердого тела задолго до того, как появились экспериментальные возможности их наблюдения, чтобы объяснить весьма значительное расхождение между экспериментальным значением предела текучести и его теоретическими предсказаниями, основанными на представлении об однородном течении вдоль плоскости скольжения. Учет линейного структурного дефекта, обусловленного, например, наличием “лишней полуплоскости”, позволяет уже на качественном уровне выявить причину указанных выше расхождений. Даже простейшая модель дислокации [26–28] обнаруживает тесную связь линейных дефектов с солитонами (более того, именно в контексте дислокаций солитоны практически впервые вошли в физику твердого

тела). Это приближение (см. работу [26]) фактически соответствует ядру дислокации и не позволяет правильно учесть упругие поля вдали от ядра. Для кристаллов, близких к изотропным телам, такой учет был впервые выполнен Пайерлсом [28].

В работе [29] аналогичная модель построена для сильно анизотропных кристаллов. При этом эффективность анализа весьма сложной двумерной нелинейной задачи достигается за счет “локализации” существенно ангармонических межцепных ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что позволяет учитывать их лишь в граничных условиях для линейной задачи упругого равновесия кристалла. В результате удается получить эффективное описание дислокации как кинка. Одной из предпосылок такого описания является показанная в работах [10, 30] возможность асимптотического сведения векторной задачи для определения поля смещения к последовательному анализу скалярных задач. При этом дислокации с вектором Бюргерса, параллельным оси цепи (краевые и винтовые), в главном приближении характеризуются полем смещений атомов в этом же направлении. Именно такие дислокации представляют наибольший интерес, поскольку они обладают максимальной подвижностью.

В кристаллической фазе дислокации образуют пары – дислокационные диполи, так что суммарный вектор Бюргерса системы равен нулю. В свя-

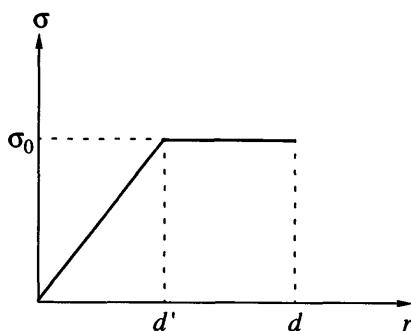


Рис. 23. Аппроксимация нелинейных сил взаимодействия.

зи с этим приложение нагрузки к кристаллу при низких температурах воздействует не на свободные дислокации, а именно на диполи.

Как показано в работе [31], дислокационный диполь с расстоянием между атомами, составляющими его краевые дислокации ($Y_0 = 1$), представляет собой бивакансионную струну. Энергия диполя равна 84 кДж/моль.

Использование для описания краевых дислокаций в сильно анизотропном полимерном кристалле скалярной модели, в рамках которой рассматриваются только смещения атомов в направлении, параллельном оси цепи, позволяет существенно упростить расчет упругих полей в кристалле, а также основных характеристик, связанных с подвижностью дислокаций. Рассматриваемые краевые дислокации имеют достаточно большую энергию образования и, следовательно, неравновесны. Однако, обладая значительной подвижностью, они способны вызвать пластическую деформацию уже при очень малых сдвиговых напряжениях. Диполи, которые образуют более устойчивые структуры, диссоциируют при сравнительно высоких напряжениях, которые всего на 1–2 порядка меньше модуля сдвига. На этом основании может быть сделан вывод о том, что пластическая деформация сдвига в направлении, параллельном цепям в полимерном кристалле, лимитируется диссоциацией диполей.

Модель субмикротрещины. Помимо точечных и линейных структурных дефектов, которые могут быть описаны в рамках квазидномерных и двумерных моделей, в полимерных кристаллах, как и в других твердых телах, существуют двумерные пространственно локализованные дефекты. К последним относятся прежде всего субмикротрещины. В отличие от точечных и линейных дефектов, в этом случае существенную роль играет ангармонизм валентных связей, причем со-

ответствующие деформации уже нельзя рассматривать как малые по сравнению с единицей, т.е.

$$|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k+1}| - l \approx l \quad (19)$$

Такое условие выполняется, когда деформации настолько велики, что валентные связи находятся в предразрывном состоянии либо разрыв уже достигнут. Очевидная мера разрушения посредством одновременного разрыва всех связей в некоторой плоскости, перпендикулярной цепям, требует больших энергетических затрат. В связи с этим особую роль в процессе разрушения играют пространственно локализованные неоднородные состояния равновесия, которые соответствуют разрыву лишь относительно небольшого количества растянутых цепей. Если такие состояния существуют, то разорванные связи вместе с примыкающими к ним сильно растянутыми связями могут рассматриваться как пространственно локализованные структурные дефекты (равновесные трещины). Говоря более определенно, подобный дефект должен представлять собой дискообразную трещину в плоскости, перпендикулярной направлению цепей. Тогда потенциал взаимодействия валентных связей в предразрывной и разорванной областях (потенциал Морзе) может быть аппроксимирован функцией

$$U(r) = \begin{cases} C_{33}r^2/2, & r < d' \\ \sigma_0 r, & d' < r < d \\ 0, & d < r \end{cases} \quad (20)$$

Соответствующие силы взаимодействия представлены на рис. 23. Согласно результатам работы [10], дифференциальное уравнение, описывающее “далнее” упругое поле в полимерном кристалле при условии, что упругое смещение в направлении цепи ($U_3 \gg U_1, U_2$) – смещений в плоскости, трансверсальной к цепям, после масштабного преобразования координаты z имеет вид

$$\frac{\partial^2 U_3}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 U_3}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial U_3}{\partial R} = 0 \quad (21)$$

При этом кристалл рассматривается как трансверсально изотропное упругое тело. Это допущение не приводит к значительной погрешности, поскольку модули упругости в трансверсальных плоскостях существенно ниже, чем продольный модуль.

В дальнейшем предполагается, что в силу локальности зоны перенапряжений и разрыва, ее влияние (а, следовательно, и влияние ангармониз-

ма) может быть учтено посредством введения соответствующих условий в плоскости разрушения:

$$z = 0 \begin{cases} \sigma_z = 0, & R < \rho' \\ \sigma_z = \sigma_0, & \rho' < R < \rho \\ U_3 = 0, & \rho < R \end{cases} \quad (22)$$

при $z \rightarrow \pm\infty$, $\sigma_z \rightarrow p$. Здесь R – радиальная переменная в плоскости XY ; ρ – координата, соответствующая линии раздела между сильно возмущенной и слабо возмущенной областями в плоскости трещины; $\rho' = \xi\rho$ – координата линии раздела между “открытой” трещиной и перенапряженной зоной.

Решение краевой задачи (21), (22), кратко описанное в Приложении, приводит к следующему выражению для нормальных напряжений вне дефекта в его плоскости [10]:

$$\begin{aligned} \sigma_z(0) = \frac{2}{\pi} \left[p \left(\frac{\rho}{\sqrt{R^2 - \rho^2}} - \arcsin \frac{\rho}{R} \right) - \right. \\ \left. - \sigma_0 \left(\frac{\rho \sqrt{R^2 - \xi^2}}{\sqrt{R^2 - \rho^2}} + \arcsin \frac{\sqrt{R^2 - \rho^2}}{\sqrt{R^2 - \xi^2 \rho^2}} \right) - \frac{\pi}{2} \right] \end{aligned} \quad (23)$$

Это решение имеет сингулярность в точке $R = \rho$. Чтобы ее исключить, потребуем, чтобы

$$(1 - \xi^2)^{1/2} = \frac{\rho}{\sigma_0} \quad (24)$$

Соотношение (24) определяет одно из условий для вычисления заранее неизвестных характеристик дефекта ρ и ξ .

С учетом условия (24) напряжения вне дефекта в его плоскости определяются формулой

$$\begin{aligned} \sigma_z(0) = \frac{2}{\pi} \left[-p \arcsin \frac{\rho}{R} - \right. \\ \left. - \sigma_0 \left(\arcsin \frac{\sqrt{R^2 - \rho^2}}{\sqrt{R^2 - \xi^2 \rho^2}} \right) - \frac{\pi}{2} \right] \end{aligned} \quad (25)$$

Расстояние между берегами трещины в точке $R = \xi\rho$ предполагается равным предельному раскрытию трещины, определяемому потенциалом (20). Это дает второе условие для нахождения ρ и ξ .

Из выражения для функции $u_2(z, R)$, приведенного в Приложении,

$$u_2(\xi\rho) = \frac{2\rho}{\pi E} [p(1 - \xi^2)^{1/2} - \sigma_0(1 - \xi)] \quad (26)$$

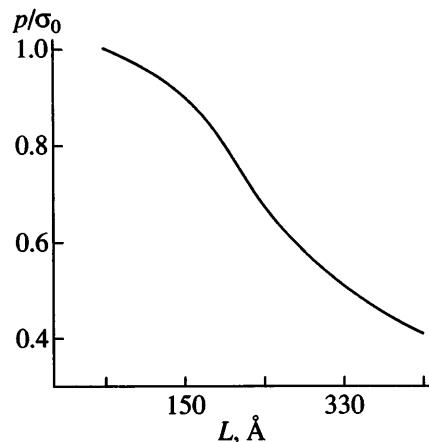


Рис. 24. Зависимость размера равновесного дефекта L от внешней нагрузки p .

получим условие

$$2u_2(\xi\rho) = d - d' \quad (27)$$

С учетом соотношения (24) окончательно получаем уравнение для определения ρ

$$\rho = \frac{L}{\xi - \xi^2},$$

где

$$L = \frac{\pi(d - d')C_{33}}{4\sigma_0}, \quad \xi = \left(1 - \frac{\rho^2}{\sigma_0^2}\right)^{1/2}$$

На рис. 24 представлена зависимость между приложенной нагрузкой и равновесной длиной трещины. В пределе, соответствующем большой длине трещины, эта зависимость согласуется с известным результатом Гриффитса. Однако ситуация совершенно изменяется в пределе малых длин. Более того, удается найти нижнюю границу для равновесной длины. Это означает, что в полимерном кристалле может существовать устойчивый двумерный структурный дефект с минимальной протяженностью ~60 Å.

Приведенная выше модель субмикротрещины является статической, и ее обобщение на динамический случай в рамках трехмерной модели представляется весьма затруднительным. В связи с этим была предложена квазиодномерная модель [32] применительно к трансверсальной относительно цепей деформации полимерного кристалла. Она обобщает модель Френкеля–Конторовой и позволяет описать развитие субмикротрещины. Предложенная в работе [32] модель делает возможным существенно нелинейный анализ как дислокаций, так и субмикротрещин в сильно ани-

зотропных системах. Благодаря квазиодномерности этой модели удается получить аналитическое описание формы и характеристик дефектов, идентифицируемых с солитонами (топологическими и нетопологическими).

Анализ ньютоновских уравнений движения рассматриваемой модели показывает, что в случае, когда лишь нормальная составляющая внешнего воздействия не равна нулю, существуют два элементарных решения солитонного типа. Одно из них представляет собой краевую дислокацию Френкеля–Конторовой или устойчивый кинк, характеризуемый топологическим зарядом. Второе решение, соответствующее нетопологическому солитону, следует рассматривать как субмикротрещину. Это солитонное возбуждение оказывается неустойчивым относительно длинноволновых флуктуаций. Протяженность такого дефекта существенно зависит от скорости его распространения, по механизму лоренцевского сжатия с заменой скорости света скоростью звука. Естественное ограничение на эту величину диктуется условием применимости континуального приближения. В то же время она оказывается обратно пропорциональной нормальной силе, в отличие от закона Гриффитса $l \sim p^{-2}$. Такое различие совершенно естественно, поскольку модель Гриффитса, не учитывая нелинейное межцепочное взаимодействие, принимает во внимание дальние поля в рамках двумерной или трехмерной теории упругости; аналогичная ситуация возникает при использовании модели Френкеля–Конторовой. Обобщенная и исходная модели Френкеля–Конторовой имеют поэтому непосредственное отношение к анализу деформирования и разрушения тонких слоев, когда эти модели более адекватны существу дела, чем модель Гриффитса. Естественно предположить, что описанные в работе [32] дефекты ответственны за формирование и макротрещины, поскольку они могут излучаться на ее фронте и распространяться впереди фронта макротрещины с звуковой скоростью.

Солитоны в энергетически невырожденных квазиодномерных моделях

Начиная с работ Ферми, Паста, Улама [33] и Krumhansl, Schrieffer [34], исследование солитонных механизмов переноса энергии и состояния стало одним из наиболее актуальных и интенсивно развивающихся направлений во многих областях физики, химической физики и биофизики. Однако практически все работы в этом направлении предполагают существование у рассматриваемой системы либо одного стационарного состояния, либо нескольких, но имеющих одинаковые

энергии. Это допущение характерно практически для всех работ по динамике и термодинамике структурных переходов. Тем самым из рассмотрения исключаются все химические реакции, имеющие ненулевой энергетический эффект, и любые типы экзо- и эндотермических структурных переходов. Такое положение в данной области не является случайным, поскольку до недавнего времени не было аналитических моделей, описывающих стационарные процессы, сопровождающиеся поглощением или выделением энергии, на атомно-молекулярном уровне.

Для качественного анализа рассмотрим цепочку связанных бистабильных (т.е. обладающих двумя положениями равновесия) осцилляторов. Предположим, что она находится в метастабильном состоянии, т.е. в состоянии с более высокой энергией. Малое тепловое возмущение не может разрушить исходное состояние, и в линейном приближении такая система является устойчивой. Далее предположим, что один из осцилляторов случайным образом совершил переход в основное состояние. При этом выделяется энергия реакции Q , которая переходит в энергию колебаний около нового положения равновесия. Если величина барьера E достаточно велика, то это не вызовет перехода соседних осцилляторов в основное состояние, но постепенно энергия Q распространится на всю цепочку. Как видно, при этом отсутствует формирование распространяющегося фронта реакции.

Совершенно иная картина складывается в том случае, когда при соответствующих начальных условиях сформирован фронт волны перехода из метастабильного состояния в основное. Устойчивость фронта обеспечивается устойчивостью формирующих его нелинейных мод, а не механизмом обратной связи, как это происходит в диссипативных системах на макроскопическом уровне. При этом энергия, заключенная во фронте волны, расходуется только на преодоление энергетического барьера, разделяющего два состояния, а затем передается следующему осциллятору, тогда как прореагировавший – сохраняет энергию Q , колеблясь около нового положения равновесия. Схематически различие между локально-флуктуационным и волновым механизмами распространения реакции показано на рис. 25, где вертикальное положение стержней соответствует метастабильному состоянию, а горизонтальное – основному. Такая качественная модель позволяет объяснить существование фронта реакции на атомно-молекулярном уровне, движущегося с постоянной скоростью. Как будет показано в дальнейшем, именно такой сценарий движения фронта экзотермической ре-

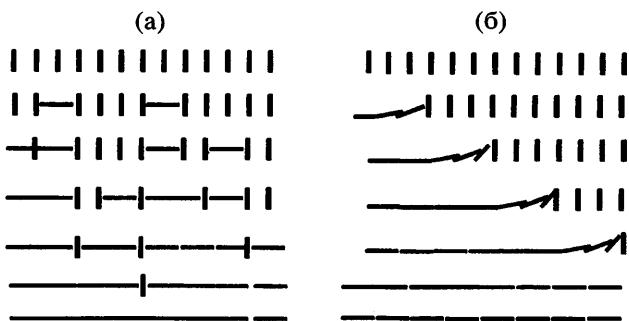


Рис. 25. Сравнение локально-флуктуационного (а) и волнового (б) механизмов распространения реакции. Вертикальное расположение “блоков” соответствует реагентам, горизонтальное – продуктам реакции.

акции наблюдается в двухатомном молекулярном кристалле.

Сложность математического описания подобного процесса заключается в том, что неизвестны методы анализа динамических уравнений, позволяющие получить решение в виде стационарной волны перехода из метастабильного состояния в основное, но колебательно возбужденное состояние.

В настоящее время определились подходы к аналитическому описанию распространения эндо- и экзотермических процессов [35–40], что позволяет говорить о механизме элементарного акта химической реакции в твердых телах в терминах нелинейных возбуждений молекулярных упорядоченных систем.

Квазидиодмерная модель молекулярного кристалла. Солитонные моды движения в бистабильной нелинейной системе. Переходим к обсуждению простой квазидиодмерной модели двухатомного молекулярного кристалла, имеющего две однородные равновесные конфигурации (рис. 26). Подробное описание такой модели можно найти в работах [37–40].

Внутримолекулярное взаимодействие описывается потенциалом V , типичный вид которого показан на рис. 27.

Потенциалы, представленные на рис. 27, соответствуют химическим процессам различных типов. Потенциалы на рис. 27а, 27б описывают экзотермический или эндотермический процессы (химическая реакция или структурный фазовый переход), в ходе которых исходная система не разрушается, но изменяется ее конфигурация или образуются новые внутри- и межмолекулярные связи. Процессы такого типа являются истинно топохимическими реакциями и наблюдаются при твердофазной полимеризации без разрушения

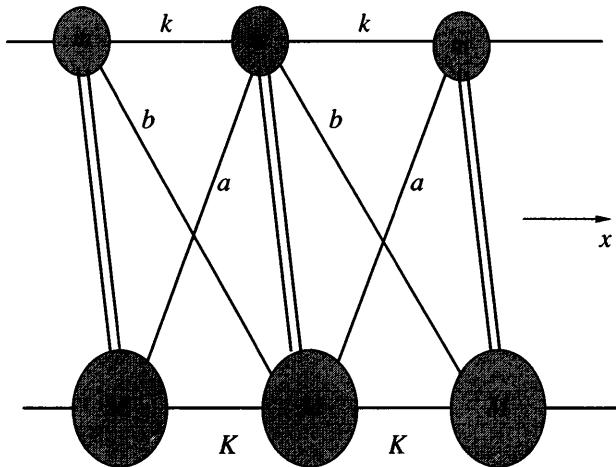


Рис. 26. Схема квазидиодмерного двухатомного молекулярного кристалла. Заштрихованные эллипсы представляют отдельные атомы (или атомные группы), образующие молекулу. Двойная линия соответствует внутридомолекулярной (реакционной) связи, а одинарные линии – межмолекулярным связям. Индексы около линий – суть коэффициенты при гармоническом слагаемом в потенциалах взаимодействия между “атомами”, M и m – массы “атомов”; x – направление распространения волны.

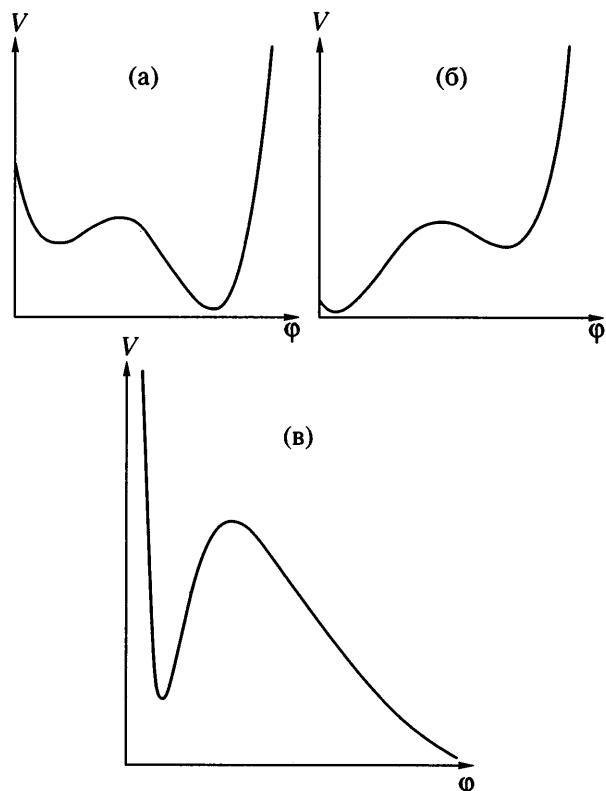


Рис. 27. Типичные внутридомолекулярные потенциалы для модели двухатомного молекулярного кристалла; ϕ – координата реакции, соответствующая внутридомолекулярному расстоянию. Пояснения в тексте.

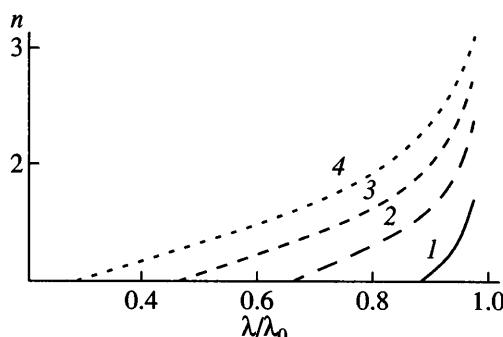


Рис. 28. Зависимость кинетической длины цепи n от относительной вероятности передачи энергии реакции на реакционную степень свободы. Критическая вероятность λ_0 соответствует цепи бесконечной длины. Зависимость построена для $\lambda_0 = 0.13$, $E_n = E_a$ и $E_n/E_a = 2$ (1), 5 (2), 10 (3) и 20 (4).

образца и образования промежуточных продуктов реакции.

Потенциал на рис. 27в соответствует реакциям диссоциативного типа, в ходе которых продукты реакции удаляются на бесконечное расстояние.

Рассмотрим процесс твердофазной радикальной полимеризации в рамках этой модели. В этом случае “молекулы” соответствуют мономерным единицам в кристалле, а рост полимерной цепи происходит путем раскрытия внутримономерной связи и присоединения мономера к растущей цепи:



Этот процесс, связанный с передачей избыточной валентности от полимерного радикала, в известном смысле подобен бимолекулярной реакции обмена $AB + C \rightarrow AC + B$, где A, B и C – одновалентные атомы.

Обсудим возможность стационарного самоподдерживающегося роста полимерной цепи, взаимодействующей с термостатом, в предположении, что с некоторой вероятностью λ вся энергия, выделяющаяся в ходе реакции, идет на реакционную степень свободы, т.е. на преодоление потенциального барьера, разделяющего мономерное и полимерное состояния. Если E_0 – энергия инициирующей флукутации, то после присоединения n мономеров энергия, переданная на реакционную степень свободы, равна [41]

$$E_n = \frac{\lambda}{1-\lambda} Q + \lambda^n \left(E_0 - \frac{\lambda}{1-\lambda} Q \right), \quad (28)$$

где Q – энергетический эффект реакции.

Для поддержания стационарного режима полимеризации необходимо, чтобы энергия E_n была не меньше энергии активации реакции

$$E_n \geq E_a,$$

что при $n \gg 1$ соответствует критическому значению вероятности λ_0

$$\lambda_0 = \frac{E_a}{E_a + Q}$$

Выражая степень полимеризации n из уравнения (28), получим

$$n = \lg \lambda \left(\frac{\frac{E_n - \lambda}{\lambda_0} \frac{1 - \lambda_0}{1 - \lambda}}{\frac{E_a}{E_0} - \frac{\lambda}{\lambda_0} \frac{1 - \lambda_0}{1 - \lambda}} \right)$$

Зависимость величины n от отношения вероятностей λ/λ_0 для различных значений начальной энергии E_0 приведена на рис. 28. Видно, что зависимость носит очень острый характер и даже при вероятности, близкой к критической, кинетическая длина цепи не превышает нескольких единиц ($n \leq 4$ для величины начальной флюктуации $E_0/E_a = 20$).

Таким образом, самоподдерживающийся рост полимерной цепи при взаимодействии с окружающим термостатом практически невозможен.

Каков же альтернативный механизм стационарного роста? Рассмотрим классическое описание элементарного акта в рамках квазиодномерной модели, представленной на рис. 26 [37, 39]. Потенциальная энергия молекулярного кристалла имеет вид

$$\Pi(\{u, w\}) = \sum_j \left\{ \frac{1}{2} [a(u_{j+1} - w_j)^2 + b(w_{j+1} - u_j)^2 + K(u_{j+1} - u_j)^2 + k(w_{j+1} - w_j)^2] + U(u_j - w_j) \right\}$$

Здесь u и w – смещения “больших” и “малых” частиц из положения равновесия a , b , K и k – параметры межмолекулярного взаимодействия, U – внутримолекулярный потенциал.

Удобно ввести новые переменные, описывающие деформацию решетки кристалла и собственно реакционную координату. В рассматриваемом случае этими переменными являются разность смещений центров масс соседних молекул $\varepsilon_j = \chi_{j+1} - \chi_j = (Mu_{j+1} + mw_{j+1})/M_t - (Mu_j + mw_j)/M_t$ (M и m – массы частиц, входящих в молекулу, $M_t = M + m$) и вну-

тримолекулярное расстояние $\phi_j = w_j - u_j$. В терминах этих переменных потенциальная энергия Π разделяется на меж- и внутримолекулярную энергию и энергию взаимодействия меж- и внутримолекулярных степеней свободы. В частности, плотность энергии однородного состояния кристалла ($\epsilon_j = \epsilon = \text{const}$, $\phi_j = \phi = \text{const}$) равна

$$\Pi(\epsilon, \phi) = N \left[\frac{1}{2} K \epsilon^2 + U(\phi) + \epsilon F(\phi) \right],$$

где $\epsilon F(\phi)$ – энергия взаимодействия, U – эффективная внутримолекулярная энергия. Динамическая система с такой потенциальной энергией и двухъямым потенциалом $U(\phi)$ имеет два однородных статических состояния, одно из которых соответствует реагентам ($\phi = 0, \epsilon = 0$), а второе – продуктам реакции ($\phi = \phi_{pr}, \epsilon = \epsilon_{pr}$). Переход между этими состояниями рассматривается как реакция.

Динамика такой системы в континуальном приближении (когда длина волны достаточно велика по сравнению с постоянной решетки кристалла) описывается системой уравнений в частных производных [40]

$$\begin{aligned} \chi_{tt} - \chi_{xx} - \frac{\partial}{\partial x} F(\phi, \phi_x) &= 0 \\ \Phi_{tt} - \gamma \Phi_{xx} + U'(\phi) + \frac{M_t}{\mu} [\alpha \chi_x + \beta \chi_x] &= 0, \quad (29) \\ \epsilon &= \chi_x \end{aligned}$$

Здесь величины α, β, γ определяются параметрами межмолекулярного взаимодействия, а для функции F принято линейное приближение ($F = \alpha\phi + \beta\phi_x$). Нижние индексы обозначают частные производные по соответствующим независимым переменным, а знак штрих – дифференцирование потенциальной функции U по аргументу.

С точки зрения движения фронта реакции нас интересуют решения в виде волны стационарного профиля (т.е. волны, зависящей только от переменной $z = x - vt$, x – пространственная координата, v – скорость движения волны, t – время), описывающие переход из начального состояния (реагенты) в конечное (продукты реакции). Однако из анализа фазового портрета системы уравнений (29), (30) следует, что непосредственный переход между стационарными точками ($\epsilon = 0, \phi = 0$) и ($\epsilon = \epsilon_{pr}, \phi = \phi_{pr}$) невозможен ввиду различия энергий указанных однородных стационарных состояний. Тем не менее можно показать, что система уравнений (29) имеет стационарное решение в виде уединенной волны с асимптотическими значениями ($\phi = 0, \epsilon = 0$) при $x - vt \rightarrow +\infty$ и ($\phi = \phi^*, \epsilon = \epsilon^*$) при $x - vt \rightarrow -\infty$ (при движении фронта реакции

вправо). Такое решение описывает переход из начального состояния ($\phi = 0, \epsilon = 0$) в некоторое динамическое промежуточное состояние, находящееся в области притяжения конечного ($\phi = \phi_{pr}, \epsilon = \epsilon_{pr}$). В случае, когда потенциал $V(\phi)$ достаточно хорошо описывается полиномом четвертой степени (рис. 27а), решение выражается в элементарных функциях и имеет вид

$$\phi(x, t) = \frac{\Phi_k}{2} \left[1 - \operatorname{th} \left(\frac{x - v_k t}{w} \right) \right] \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \epsilon(x, t) &= -\frac{\Psi_k}{2(v_k^2 - s_0^2)} \times \\ &\times \left[\alpha \left(1 - \operatorname{th} \left(\frac{x - v_k t}{w} \right) \right) + \frac{\beta}{w} \operatorname{sch}^2 \left(\frac{x - v_k t}{w} \right) \right] \quad (31) \end{aligned}$$

Отметим некоторые обстоятельства, представляющие интерес для дальнейшего обсуждения. Во-первых, скорость движения волны перехода (топологического солитона) единственным образом определяется параметрами системы и в случае экзотермического процесса превышает скорость звука s_0 . Во-вторых, асимптотические значения координаты реакции $\phi = \phi^*$ и деформации решетки $\epsilon^* = \alpha\phi^*/(s_0^2 - v_k^2)$ соответствуют однородному динамическому состоянию, близкому, но не совпадающему с конечным состоянием (продукты реакции). Промежуточное состояние имеет энергию более высокую, чем энергия конечного состояния (продукты реакции). Таким образом, его можно рассматривать как классический аналог возбужденного состояния растущей цепи, сопровождаемого деформацией решетки (молекулярный экситон) [41, 42]. Переход из этого возбужденного состояния в конечное сопровождается выделением энергии реакции и происходит достаточно далеко за фронтом волны. Однако детальное описание этого процесса выходит за рамки рассматриваемой модели.

Еще одной важной особенностью полученного решения является то, что нет принципиальной разницы между потенциалами двухъямы типа (рис. 27а, 27б) и потенциалами диссоциативного типа (рис. 27в). Это связано с тем, что динамическая перенормировка энергии имеет порядок ϕ^2 , тогда как убывающий на бесконечности потенциал (рис. 27в) проявляет экспоненциальное ($\sim \exp(-k\phi)$) или обратное степенное ($\sim \phi^{-k}$, $k > 1$) поведение. Поэтому экстремум функции Лагранжа, соответствующий промежуточному состоянию, сдвигается на конечное расстояние по координате реакции ϕ^* . И, хотя в этом случае решение не выражается в элементарных функциях, анализ фазового

портрета системы показывает, что решение в виде топологического солитона, описывающего фронт перехода в промежуточное состояние, существует. То же можно утверждать и для случая эндотермических процессов [38], однако скорость движения фронта в этом случае оказывается ниже скорости звука.

Важно отметить различие между полученным решением, описывающим динамику реакционного фронта на атомно-молекулярном уровне, и волновым распространением химических реакций в диссипативных системах. Если в последних стационарность волнового фронта достигается благодаря механизму обратной связи с термостатом и требует достаточно больших времен для термализации энергии реакции, то в рассматриваемом случае стационарность движения фронта связана с динамической перенормировкой энергии консервативной системы. Выражения (30), (31) описывают переход между двумя стационарными точками фазового пространства, соответствующими однородным состояниям с равными значениями функции Лагранжа.

Вкратце остановимся на данных численного моделирования. Следует отметить, что устойчивость и время жизни солитонных решений (30), (31) сильно зависят от параметров модельной решетки. Можно выделить два типа решеток, принципиально различающихся с точки зрения возможности существования статической границы раздела фаз. В решетках первого типа (в приближении изолированной одномерной системы) граница раздела фаз соответствует одной-двум элементарным ячейкам и устойчива по отношению к малым возмущениям, например тепловому шуму. В решетках второго типа граница раздела вообще существовать не может и “вытесняется” за пределы образца [39, 40]. В частности, это приводит к тому, что невозможен локально-флуктуационный механизм распространения реакции, в рамках которого элементарный акт реакции является случайнм событием, происходящим в единичном узле решетки. Таким образом, процесс распространения реакции в решетках такого типа должен развиваться по волновому (фронтальному) механизму.

На рис. 29 показаны типичные примеры движения фронта реакции в решетках первого и второго типа. Видно, что в первом случае торможение и остановка солитона приводит к образованию узкой границы раздела фаз, а во втором остановившийся фронт реакции “вытесняется” за пределы образца. Характерные времена жизни солитонных решений составляют 10–200 единиц времени (еди-

ница времени принималась равной d/s_0 , где d – постоянная решетки).

Обсуждаемый вид реакционного фронта характерен тем, что в системе отсчета, движущейся вместе с фронтом реакции, частицы за фронтом находятся в состоянии покоя, а энергия реакции “заморожена” в деформации решетки. Между тем физически представляется естественным и существование фронта, непосредственно за которым энергия реакции выделяется в виде колебаний молекул около нового положения равновесия. Аналитическое описание такого типа решений в настоящее время отсутствует, однако численные эксперименты показывают, что при наложении определенных условий на параметры системы возможно инициирование так называемого “излучающего” топологического солитона. Характерными особенностями такого решения являются малая ширина фронта (порядка нескольких постоянных решетки) и наличие квазимохроматического излучения, сопровождающего фронт реакции. Движение такого фронта является устойчивым, а его профиль хорошо описывается выражением вида

$$\phi(x, t) = \frac{\Phi^*}{2} \left(1 - \operatorname{th}\left(\frac{x - vt}{w}\right) \right) (1 + c \sin(kx - \omega t + \delta)),$$

где “ширина” фронта $w \leq 1$, а величины Φ^* , v , k , ω и δ зависят от параметров решетки. Условие стационарности, связывающее скорость движения солитона и фазовую скорость излучаемой волны

$$\frac{\omega}{k} = v,$$

выражает постоянство фазового сдвига излучения относительно центра солитона. На рис. 30 показана структура реакционного фронта, сопровождаемого излучением, а на рис. 31 – рождение двух фронтов на краях “нагретой” цепочки.

Поляроны и солитоны Давыдова

Еще в известной работе Л.Д. Ландау начала 30-х годов XX века была показана возможность существования связанного состояния, образованного локализованным электронным зарядом с возмущаемой в его окрестности кристаллической решеткой. Такое пространственно локализованное связанное состояние получило название “полярон”. Поляроны и более сложные возбуждения “биполяроны” наряду с нейтральными и заряженными топологическими солитонами рассматриваются как элементарные возбуждения в полимерах с системой сопряжения [43]. Подобным образом локализованные колебания амидных групп в биологических макромолекулах, образуя связан-

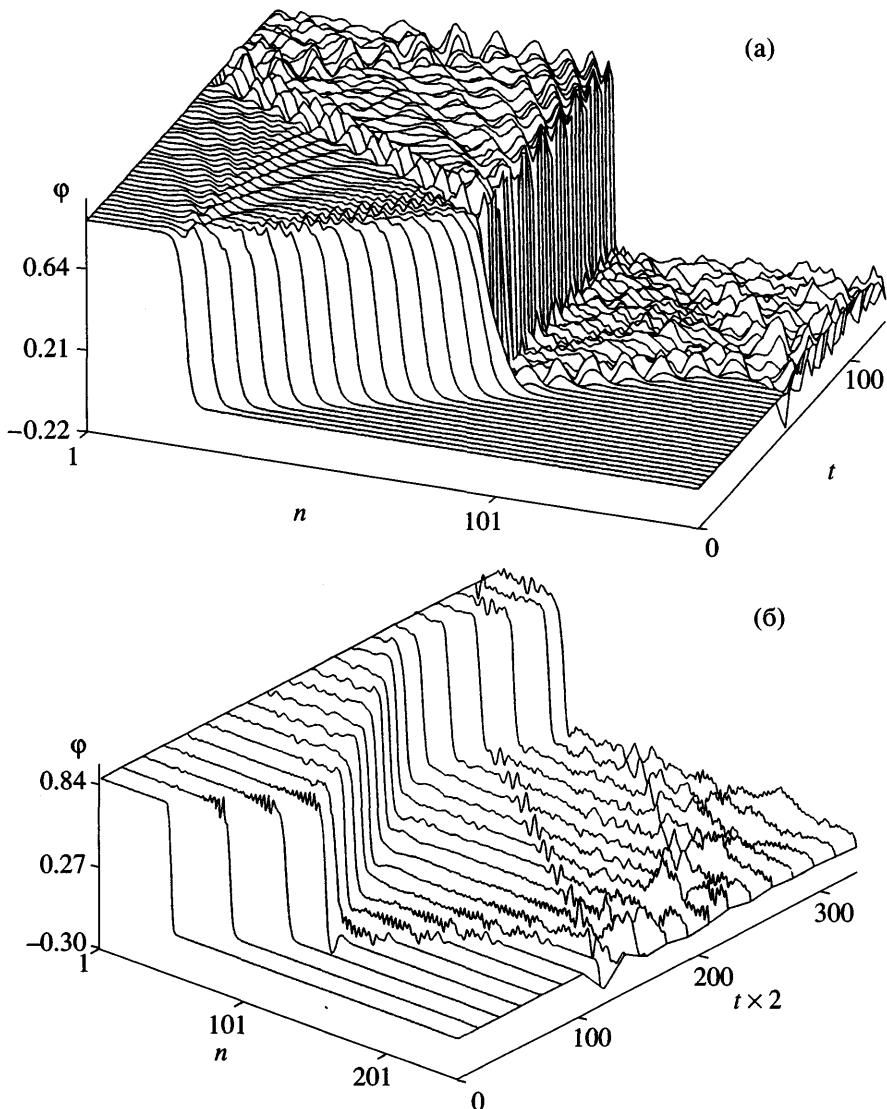


Рис. 29. Эволюция топологического солитона в решетке первого (а) и второго типа (б) с граничными условиями, соответствующими “бесконечному” кристаллу; ϕ – координата реакции.

ное состояние с возмущаемой или основной цепью, формируют нетопологический солитон [44]. Подвижность этого солитона в ряде работ рассматривается как один из возможных элементарных механизмов переноса энергии в белках на атомно-молекулярном уровне. Солитонам такого типа посвящены многочисленные статьи, в том числе и обзоры [44], поэтому в данной статье относящиеся к ним экспериментальные факты и теоретические представления не обсуждаются.

СОЛИТОНЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В этом разделе на основе проведенного выше анализа локализованных возбуждений солитонного

типа в полимерных системах обсуждается роль солитона в конкретных физико-химических процессах.

Диэлектрическая α -релаксация в полимерах

Полиэтилен. Диэлектрическая α -релаксация в кристалле ПЭ исторически стала одной из первых проблем физики полимеров, решение которой потребовало привлечения представлений о локализованных возбуждениях солитонного типа.

Существует большое количество экспериментальных данных [45, 46] по релаксационным процессам в полимерах, в том числе по диэлектрической α -релаксации, которой соответствует самый высокотемпературный пик диэлектрических по-

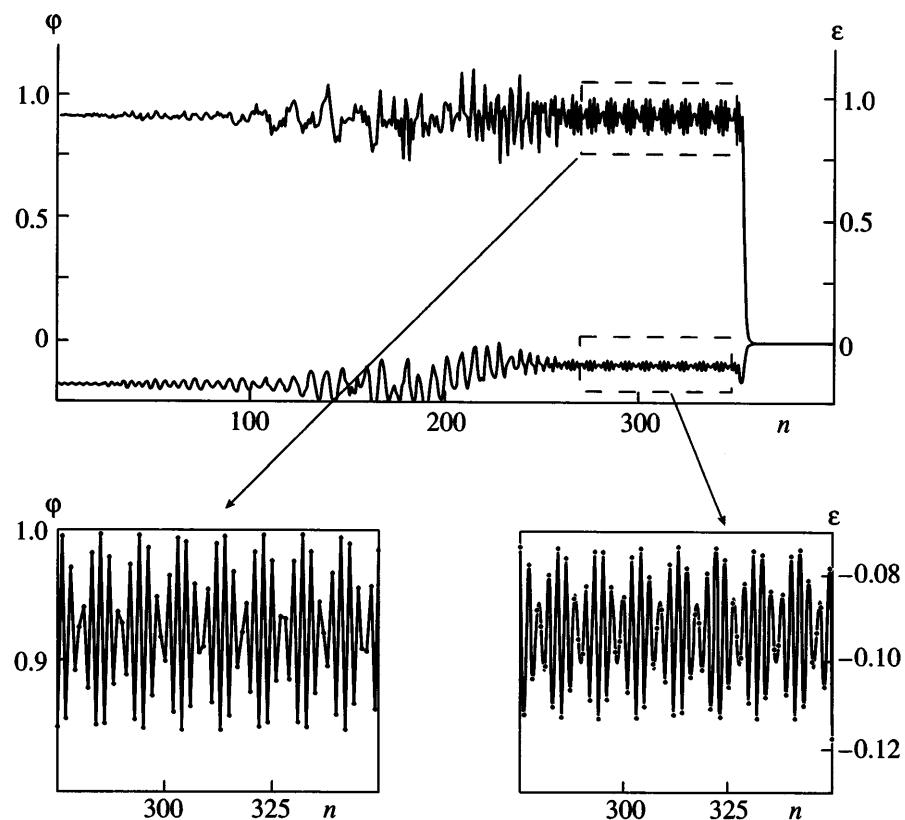


Рис. 30. Профиль топологического солитона с излучением. Нестационарная часть в виде неупорядоченных колебаний образовалась в результате трансформации топологического солитона в солитон с излучением; Φ – координата реакции, ε – деформация решетки.

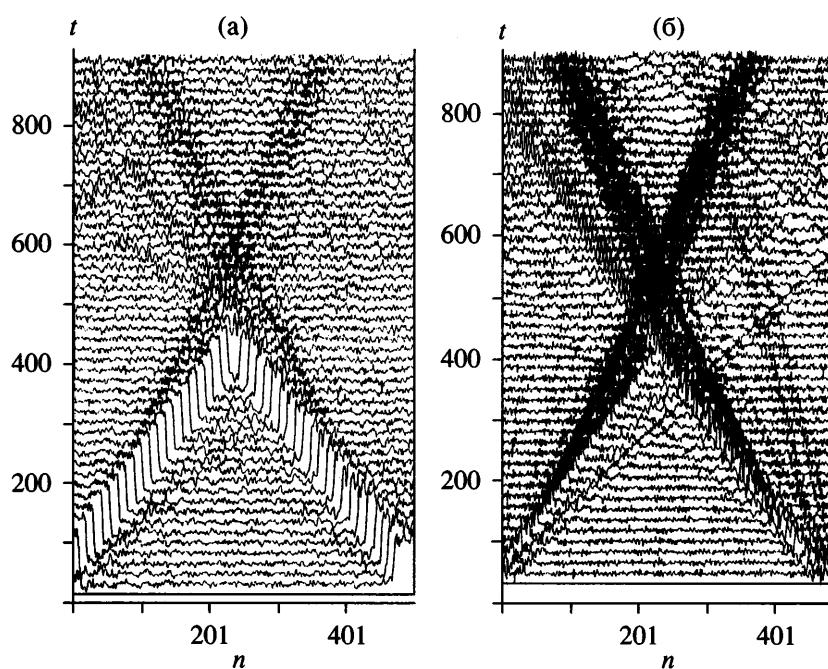


Рис. 31. Распространение фронтов реакции в решетке второго типа при начальной температуре $T = 0.2$ и разогреве краев до $T = 1.0$. а – координата реакции Φ , б – деформация решетки ε . Хорошо видны два распространяющиеся с краев цепи фронтов и формирующаяся за ними область излучения (темные расширяющиеся лучи на рисунке б).

терь при сканировании по частоте. Обычно измеряются действительная и мнимая части комплексной диэлектрической постоянной $\epsilon^*(\omega)$ в зависимости от частоты ω приложенного электрического поля. Мнимая часть как раз и соответствует потерям при диэлектрической релаксации. В линейном приближении $\epsilon^*(\omega)$ пропорциональна фурье-образу производной по времени автокорреляционной функции дипольного момента [47]. Обычно анализ результатов измерений сводится к подбору параметров в феноменологической формуле, аппроксимирующей зависимость $\epsilon^*(\omega)$, и к выявлению ее поведения при изменении условий эксперимента (температуры, давления или объема). Упомянутая формула имеет вид

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^\alpha]^\beta},$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ – статическая и высокочастотная диэлектрические постоянные, а τ_0 – “время релаксации”. При $\alpha = \beta = 1$ это выражение переходит в классическую формулу Дебая для релаксации диполей в вязкой жидкости (см., например, работу [48]). При $\alpha < 1$ или $\beta < 1$ говорят о “распределении времен релаксации” и уширении ($\alpha < 1$) или несимметричности ($\beta < 1$) кривой распределения времен релаксации. Существует несколько простых моделей процесса, позволяющих вычислить автокорреляционную функцию дипольного момента (см. литературу в статье [49]).

Было предпринято несколько попыток выявить механизм диэлектрической α -релаксации в слабо окисленном ПЭ (1 диполь $C = 0$ на 1000 групп CH_2) простейшем и хорошо изученном полимере, для которого можно рассчитывать на построение количественной модели. Эксперименты показали [50], что кривая распределения времен релаксации симметрична ($\beta = 1$), однако величина α может варьироваться в широких пределах в зависимости от температуры и давления (0.75–0.85). Центральная частота пика диэлектрических потерь зависит от температуры и давления, но не превышает 10^5 Гц. Было обнаружено несколько интересных особенностей этого процесса (см. обзор [51]). Во-первых, установлено, что процесс релаксации локализован в кристаллической фракции полимера: при увеличении температуры диэлектрические потери уменьшались до полного исчезновения α -пика после плавления. Во-вторых, обнаружена анизотропия процесса: для образцов с высокой степенью ориентации цепей α -пик отсутствовал, когда вектор приложенного электрического поля был параллелен цепям, и появлялся при изменении направления поля на 90 градусов. И, наконец,

при изучении этого процесса в парафинах было замечено, что, начиная с длины цепей в 100 Å, время релаксации (центральная частота пика диэлектрических потерь) почти не зависит от длины цепей.

На основе экспериментальных данных механизм диэлектрической α -релаксации был связан с вращением диполей, локализованных в кристаллической фракции полимера, за счет вращения небольших (порядка 80 групп CH_2) участков цепей кристалла вокруг их осей. В частности, это вращение может происходить при прохождении через участок цепи, где находится диполь, конформационного дефекта (например, конфигурации $g + tg -$) или гладкого (шириной в несколько десятков групп CH_2) кинка кручения цепи на 180 градусов с растяжением или сжатием на полпериода цепи (чтобы вне области дефекта сохранить кристаллографический порядок). Первая гипотеза, однако, не объясняет зависимость времени релаксации в парафинах от длины цепей при коротких (но не очень коротких) цепях. Она также предсказывает увеличение диэлектрической интенсивности (разности $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) с повышением температуры (вместе с ростом популяции дефектов), в то время как эксперимент, напротив, показывает резкое уменьшение этой величины. Кроме того, из-за высоких барьеров для движения указанных дефектов по цепи получаются заниженные частоты процесса.

Вторая гипотеза, выдвинутая в 1980 г. независимо в работах Mansfield [52] и Skinner, Wolynes [53] и использующая представление о свободно перемещающихся по цепи солитоноподобных возбуждениях, представляется свободной от этих недостатков. В самом деле, в коротких цепях кинки не существуют (длина кинка определяется отношением внутрицепной жесткости к межцепной), и цепь должна вращаться целиком. Отсюда прямо вытекает замедление процесса при увеличении длины цепи, которое и наблюдается в эксперименте. Уменьшение диэлектрической интенсивности $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ при росте температуры может быть объяснено начинающимся разупорядочением кристаллической фазы, вне которой кинки тоже не существуют. Подтверждением этой гипотезы может служить и тот факт, что на ее основе можно объяснить наличие α -пика при диэлектрической релаксации ПЭ и изотактического ПП и его отсутствие у синдиотактического ПП и изотактического ПС [54].

В работе [55] солитоноподобные возбуждения рассматриваемого типа отождествлены с кинками кручения, сопровождаемого растяжением или

сжатием цепи на полпериода. Были предприняты попытки (работы [56–58]) построить количественную модель диэлектрической α -релаксации в ПЭ на основе солитонной гипотезы. Эти работы базировались на модели [53], предполагающей броуновское движение кинков при ненулевой температуре (диффузия, характеризующаяся соответствующим коэффициентом D) и мгновенный переворот диполя при “приближении” кинка; по существу – это общепринятая в теории переходного состояния модель двух состояний с соответствующей “энергией активации” – высотой барьера. Для описания кинка использовались упрощенная модель sin-Гордона и термодинамика феноменологии “идеального газа фононов и кинков”, предложенная в работах [34, 59]. При этих приближениях было получено [53] аналитическое выражение для автокорреляционной функции дипольного момента.

Далее Skinner и Park, наряду с менее кардинальными допущениями, такими как континуальное приближение в модели sin-Гордона, неучет взаимодействия кинков друг с другом и рассмотрение “нерелятивистского” (далекого по величине скорости от скорости звука) предела для вычисления кинетической энергии кинков, использовали плотность кинков n_0 , их массу m^* (деленную на квадрат скорости звука энергию статического кинка) и их коэффициент диффузии D и диэлектрическую интенсивность в качестве независимых подгоночных параметров. Подбором этих параметров для каждой температуры и объема системы было достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными [50]. Однако авторы сами указали на слабое место такой подгонки: в то время как их оценки для массы кинка m^* и плотности кинков n_0 выглядели вполне разумно и соответствовали существующим в модели sin-Гордона представлениям, зависимость коэффициента диффузии кинков D от температуры не соглашалась ни с одной из теорий диффузии солитонов [60–62]. Более того, коэффициент диффузии кинков, обеспечивающий описание полученной в работе [53] экспериментальной автокорреляционной функции дипольного момента, должен быть по крайней мере на 5 (!) порядков больше, чем дает самая “подходящая” теория [62].

В самом деле, обычно рассматривают два механизма диффузии кинков (см. работу [63] и ссылки в ней). Первый, предполагает наличие локальных флуктуаций, автокорреляционная функция которых δ -образна по временной и пространственной координатам. Второй, более реалистичный, описывает взаимодействие кинков с “баней” фононами, связанных (например, на концах цепи) с термо-

статом при температуре T . Второй механизм в свою очередь может быть – если нас интересуют малые времена – обусловлен сдвигом кинка при прохождении фона [61] (в линейном приближении см. работу [20]). На больших временах этот механизм уточнен учетом кубического по амплитуде фона члена, обеспечивающего обмен импульсом между кинком и фононной банией [62].

Такое взаимодействие, рассмотренное в упомянутых теориях [61, 62], описано в рамках единого подхода в работе [63]. Полученные результаты (если перейти от безразмерной системы единиц, использованной в работе [63], к физическим величинам) оказались такими: при $T = 320\text{--}420\text{ K}$, частоте щели в фононном спектре $\omega_0 \sim 1.6 \times 10^{13}\text{ c}^{-1}$ и скорости “крутильного” звука в цепи $v_s \sim 7.6\text{ km/s}$ отношение статической энергии кинка E_0 к температуре в энергетических единицах $E_0/k_B T \sim \sim 31.2\text{--}22.6$ (k_B – постоянная Больцмана). В приближении $E_0/k_B T \gg 1$ оказывается, что на больших временах $t \gg \tau_V$ ($\tau_V \sim (1.7\text{--}0.88) \times 10^{-9}\text{ s}$) коэффициент диффузии $D_V \sim (31\text{--}22)\text{ cm}^2/\text{s}$, а на малых временах $\tau_A \ll t \ll \tau_V$ ($\tau_A \sim (4.3\text{--}5.9) \times 10^{-16}\text{ s}$) $D_A \sim (0.79\text{--}1.5) \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$.

Коэффициент же диффузии D_{S-P} , который необходим для описания имеющихся экспериментальных данных, составляет $\sim 2.1 \times 10^6\text{ cm}^2/\text{s}$.

Чтобы понять причину столь значительного расхождения, заметим, что для плотности кинков и антикинков была использована формула

$$n_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\omega_0}{v_s} \sqrt{\frac{E_0}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

При принятых численных параметрах она дает величину $n_0 \sim (2.6 \times 10^{-6}\text{--}1.1 \times 10^{-2})\text{ cm}^{-1}$; по оценке Скиннера и Парка ($n_0)_{S-P} \sim 1.7 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. В таком случае на 1 диполь $C = 0$ (1000 групп CH_2) приходится $3.4 \times 10^{-11}\text{--}1.4 \times 10^{-7}$ кинков (и столько же антикинков, но это не спасает ситуацию). Процесс диэлектрической α -релаксации не является столь медленным, чтобы при такой степени разрежения “газа кинков” обеспечить наблюдаемое спадание автокорреляционной функции диполя при не очень большом коэффициенте диффузии кинков.

Учет конечного времени переворота диполя может только замедлить процесс. Очевидно, что другие допущения Скиннера и Парка (континуальное приближение в модели sin-Гордона, неучет взаимодействия кинков друг с другом, “нерелятивистский” предел для кинетической энергии

кинков) не могут изменить результат на несколько порядков. Конечно, в реальном полимерном кристалле плотность кинков может быть больше, чем дает теоретическое рассмотрение. Например, кинки могут появляться в аморфной фазе или на сгибах цепей, формирующих кристаллическую фазу. В рассмотрении остается еще одно слабое место: предположение, что спадание автокорреляционной функции диполя обеспечивается в основном броуновским движением кинков. Это предположение основано на представлении об “идеальном газе фонаров и кинков” [34, 59], в котором фононы, как малоамплитудные возмущения, едва ли могут заметно изменить скорость спадания автокорреляционной функции диполя даже на малых временах.

Как впоследствии выяснилось, подобная картина для модели sin-Гордона, в отличие от цепочки Тода, некорректна [64]. Элементарными возбуждениями в ней являются не кинки и фононы, а кинки и бризеры, и если амплитуда бризеров в рассматриваемой области температур значительна, они могут вносить существенный вклад в спадание автокорреляционной функции. При этом, поскольку бризеры с большой амплитудой в континуальной модели sin-Гордона имеют небольшую пространственную протяженность (немного больше ширины статического кинка) и низкую частоту пульсаций и, как и кинки, не существуют вне кристаллической фазы, предлагаемый механизм согласуется со всеми экспериментально обнаруженными особенностями процесса. С другой стороны, спадание автокорреляционной функции до нуля на больших временах может быть обеспечено только кинками.

Броуновское движение кинков в модели sin-Гордона изучалось численно в серии работ Wahlstrand [57, 58], в которых термостат вводился при помощи метода столкновительной динамики. Усреднением по реализациям вычислялась автокорреляционная функция дипольного момента в зависимости от времени в присутствии кинка вблизи места локализации диполя. Способ вычисления был основан на тех же основных приближениях, что и работы [53], в том числе существенно использовалась модель двух состояний и, следовательно, вычислялась только та часть автокорреляционной функции, которая связана с движением кинка. Она сопоставлялась с теоретической функцией, полученной в работе [53], и при этом находилась наилучшая оценка для параметра теории – коэффициента диффузии D . Ограничения работы [56] были сняты при численной реализации системы (рассмотрен и дискретный случай, учтены взаимодействия кинков друг с другом и допускались “релятивист-

ские” скорости), однако согласие в экспериментальными данными при этом не улучшилось. Самый интересный результат данной работы состоит в том, что коэффициент диффузии $D_W \sim 3 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (немного меньший, чем у Скиннера и Парка), близок по порядку величины к коэффициенту аномальной диффузии D_A . Это неудивительно, поскольку численная реализация проводилась на временах, меньших $10 \times 1/\omega_0$, что обеспечивает попадание во временную шкалу аномальной диффузии.

Соответствие между экспериментом и диэлектрической постоянной, которая построена по теоретической функции, полученной в работе [53], но с использованием коэффициента диффузии D_W , несомненно, не является удовлетворительным. Не сохраняется симметричность процесса: у кривых Вальстранда $\beta \neq 1$, в то время как экспериментальные кривые симметричны. Не воспроизводится температурная зависимость параметра α , не говоря уже о других величинах, например диэлектрической интенсивности $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ и центральной частоте пика диэлектрических потерь. В численной модели Вальстранда всего две “степени свободы” – параметр дискретности модели sin-Гордона и температура столкновительного термостата. Поскольку нет оснований сомневаться в основной посылке теории – кинковом механизме процесса диэлектрической α -релаксации, из невозпроизведимости этой моделью температурных эффектов следует, что температура влияет на процесс через изменение структуры и параметров кристалла, от которых сильно зависят константы межцепного взаимодействия и соответственно параметры кинков.

Таким образом, кинковая модель процесса диэлектрической α -релаксации позволяет качественно объяснить ряд особенностей этого процесса: принадлежность к кристаллической фракции, анизотропию относительно направления вектора приложенного поля, локальный характер механизма, наличие α -пика при диэлектрической релаксации ПЭ и изотактического ПП и его отсутствие у синдиотактического ПП и изотактического ПС. Вместе с тем, несмотря на явную привлекательность этой модели, в настоящее время не существует вполне убедительной теории, описывающей зависимость от температуры и давления характеристик протекания процесса даже в таком простейшем и хорошо изученном полимере, как слабо окисленный ПЭ. Речь идет о поведении диэлектрической интенсивности $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ (очень резкое спадание с ростом температуры при постоянном объеме), степени симметричности β и “ширины распределения времен релаксации” α (с повышением температуры при постоянном объеме $\beta = 1$

сохраняется, а α растет, причем по-разному при разных объемах), и, конечно, центральной частоты пика диэлектрических потерь (экспоненциально спадает с увеличением температуры при постоянном объеме, причем с одинаковой скоростью для разных объемов).

Представляется, что помимо уточнения возможной концентрации кинков, основной проблемой соответствующей теории является неучет температурной зависимости характеристик кинков (констант межцепного взаимодействия), т.е. отсутствие зависящей от температуры, давления и объема модели кристаллической фазы полимера. Именно анализ влияния этих факторов и должен стать целью дальнейших исследований.

Полипропилен. В настоящее время можно констатировать непосредственную связь между существованием точечных топологических солитоноподобных дефектов и возможностью проявления молекулярной подвижности и релаксации в кристаллической фазе. С этой точки зрения значительный интерес представляет соответствие между экспериментальными данными и результатами молекулярно-механического (квазистатического) моделирования в случае изотактического ПП [65]. Обнаруженные методом ЯМР пространственно локализованные вращения спиралей относительно их осей на 120° (в масштабе миллисекунд) удается идентифицировать с топологическими солитонами, изученными методом квазистатического моделирования, уточнив при этом экспериментально не фиксируемое трансляционное поведение дефекта и детальный механизм переориентации сегментов кристаллической решетки. По существу топологические солитоны в изотактическом ПП качественно идентичны аналогичным дефектам в кристаллическом ПЭ, а их подвижность также должна рассматриваться как один из возможных механизмов релаксационных процессов.

Теплопроводность полимерных кристаллов

В неметаллических твердых телах перенос тепла может быть реализован только за счет колебательно-волновых процессов в кристаллической решетке, тогда как в металлах, как известно, электронный вклад в теплопроводность значительно превышает решеточный. Поэтому уже на первом этапе развития физики твердого тела П. Дебай предположил, что конечная теплопроводность решетки связана с нелинейностью (ангармонизмом) межатомных взаимодействий. Действительно, в идеальном гармоническом кристалле фононы ведут себя как газ, состоящий из невзаимодействующих частиц, и, следовательно,

тепловой поток не будет уменьшаться с увеличением длины кристалла, помещенного между двумя термостатами с различными температурами. Это означает, что идеальный гармонический кристалл имеет бесконечную теплопроводность, т.е. коэффициент теплопроводности $k_\lambda = \infty$. Энергия в данном случае беспрепятственно переносится независимыми элементарными возбуждениями – линейными нормальными модами (см. Введение). Однако из-за отсутствия взаимодействия между ними в системе не устанавливается локальное тепловое равновесие, и, следовательно, не имеет места закон Фурье для зависимости теплового потока от градиента температуры. Тогда для переноса тепла неприменимы известные уравнения диффузионного типа.

Согласно предположению П. Дебая, уже слабый ангармонизм решетки, являясь причиной взаимодействия (“столкновения”) фононов обеспечивает локальное термодинамическое равновесие и возникновение малого градиента температуры. В рамках феноменологической теории это предположение приводит к закону Фурье с коэффициентом теплопроводности $k \sim c_V c^2 \tau$, где c_V – теплоемкость при постоянном объеме, c – скорость фононов, τ – эффективное время свободного пробега фона.

Чтобы построить микроскопическую теорию и выявить зависимость τ от температуры, Peirls [66] применил к фононам уравнение Больцмана, выделяя два класса их столкновений – “нормальные процессы” (импульсы сохраняются) и “процессы переброса” (импульсы до и после столкновения отличаются на величину, пропорциональную вектору обратной решетки).

Конечная теплопроводность кристалла определяется наличием процессов переброса, так что при их отсутствии теплопроводность бесконечна, поскольку бесконечна длина свободного пробега фононов.

После появления теории Пайерлса проблема теплопроводности неметаллических кристаллов считалась практически решенной. Но первая же проверка основной предпосылки этой теории – гипотезы о реализации локального термодинамического равновесия, выполненная Ферми, Паста и Уламом [33] на молекулярно-динамической модели слабо ангармонического кристалла, как уже отмечалось, привела к неожиданным результатам. Выяснилось, что на самом деле термализация в данном случае не наблюдается, а энергия оказывается “запертой” в сравнительно небольшом числе мод, которые позже были идентифицированы с серией солитонов.

Впоследствии было показано, что существует даже ангармоническая цепочка, являющаяся вполне интегрируемой системой. Это – цепочка Тода с экспоненциальным взаимодействием [67], в которой термализация, как и в гармоническом кристалле, не наблюдается ни на каком временном масштабе.

Таким образом, вопрос о природе конечной теплопроводности неметаллических твердых тел вновь оказался открытым [1, 68].

Стало ясным также, что конечная теплопроводность в цепочках с традиционными ангармоническими потенциалами (типа Морзе или Леннард-Джонса) не реализуется ни при низких, ни при высоких температурах [69]. Дело в том, что в каждом из этих предельных случаев цепочка оказывается близкой к вполне интегрируемой системе. Более сложная ситуация возникает в двухатомных цепях. Особое внимание привлекла двухатомная цепочка Тода с тем же потенциалом воздействия, что и в ее одноатомном аналоге:

$$\Phi(r_n) = \frac{a}{b} e^{-ir_n} + ar_n,$$

в которой массы частиц чередуются по величине [70]. Эта система уже не является вполне интегрируемой, и, казалось бы, здесь можно ожидать перехода от аномальной теплопроводности к нормальной. В работе [71] показано, что при низких температурах основным механизмом теплопереноса в двухатомной цепочке Тода является так называемый баллистический поток, т.е. поток фононов и низкоэнергетических возбуждений солитонного типа, не сопровождающийся дисперсионным расплыванием и перекачкой энергии в другие моды, а значит, и не приводящий к нормальной теплопроводности. Отметим, что именно баллистический поток представляет собой единственный механизм теплопереноса во вполне интегрируемых системах.

Можно было бы ожидать, что при высоких температурах в связи с распадом сверхзвуковых солитоноподобных возбуждений в двухатомной цепочке Тода будет наблюдаться переход к нормальной теплопроводности. И действительно, как показано в работе [72], такой распад при высоких температурах имеет место и устанавливается локальное термодинамическое равновесие. Однако более детальный анализ проблемы свидетельствует о том, что это условие не является достаточным для реализации закона Фурье.

В последние годы анализ теплопроводности в одномерных цепочках заметно активизировался в связи с развитием новых методов численного моделирования. Основное внимание в этих исследованиях уделяется вопросу о термодинамическом пределе, т.е. о поведении теплопроводности в одномерной системе при фиксированной разности температур на концах и числе частиц, стремящихся к бесконечности.

Показано, что одномерный слабо ангармонический кристалл (цепочка Ферми–Паста–Улама) демонстрирует расходимость коэффициента теплопроводности с ростом числа частиц N в соответствии с зависимостью $N^{0.37}$ [73]. При этом возникает целый ряд вопросов [74]: происходит ли термализация, т.е. достигается ли равновесное распределение энергии; если да, то по каким именно модам распределяется энергия нелинейной системы; какова взаимосвязь равнораспределения с локальным термодинамическим равновесием (что означает достижение локальной, хорошо определенной температуры) и переносом энергии (тепла), подчиняется ли система закону Фурье, а если нет, то какова природа аномального транспорта?

Результаты исследований сводятся к следующему.

1. Модель Пайерлса, основанная на выделении нормальных процессов и процессов переноса, при ее применении к одномерным цепям не приводит к нормальной теплопроводности.

2. В свободных одномерных цепях с сохраняющимся импульсом нормальная теплопроводность, подчиняющаяся закону Фурье, возможна лишь при отсутствии асимметрии в потенциале взаимодействия [74]. Именно поэтому конечная теплопроводность в цепочках с традиционными ангармоническими потенциалами (типа Морзе или Леннард-Джонса) отсутствует как при низких, так и при высоких температурах.

3. В свободных ангармонических цепях нормальная теплопроводность может быть реализована лишь при достаточно низких температурах, когда нелинейные эффекты малы, и при условии, что в цепи присутствует беспорядок, например, величины масс случайно распределены по некоторому закону [75]. Это означает, что в данном случае в цепи устанавливается локальное термодинамическое равновесие и формируется стационарное неравновесное состояние, управляемое законом Фурье.

Если беспорядок отсутствует, почти гармоническая цепочка демонстрирует бесконечную теплопроводность с коэффициентом теплопровод-

ности $k \sim N$, где N – число частиц в системе; при ненулевом давлении в термодинамическом пределе нормальная теплопроводность не реализуется.

При высоких температурах в свободных одномерных нелинейных цепях с симметричным потенциалом Ферми–Паста–Улама наблюдается аномальная теплопроводность с $k \sim N^{0.43}$, независимо от того, присутствует или нет беспорядок [75]. Отсюда следует, что, как уже отмечалось выше, неинтегрируемость системы, т.е. возможность реализации в ней хаотических режимов, не является достаточным условием для реализации нормальной теплопроводности. Это тем более неожиданно, что в таких условиях, независимо от того, присутствует ли в цепи беспорядок, формируется и устанавливается температурный профиль, характерный для стационарного неравновесного состояния, т.е. локальное термодинамическое равновесие достигается. Однако сохранение импульса предотвращает диффузный транспорт энергии и ведет к аномально быстрому ее переносу. Причина же установления локального термодинамического равновесия состоит в следующем: особенностью высокотемпературных свободных цепей является возможность формирования обсуждавшихся выше нетопологических солитоноподобных возбуждений, соответствующих локализованному растяжению либо сжатию. При этом, в отличие от интегрируемых систем, возникает рассеяние солитонов на солитонах противоположного знака и неоднородностях; как показывают результаты моделирования, первый из этих эффектов оказывается более важным. Именно рассеяние солитонов приводит к установлению температурного градиента локального термодинамического равновесия. Такая же ситуация возникает в упоминавшейся выше двухатомной цепочке Тода [72].

При высоких температурах и в однородных, и в случайно неоднородных цепях энергия транспортируется главным образом солитонами, причем рассеяние солитонов беспорядком существенно слабее их рассеяния солитонами ($k \sim N^{0.5}$ вместо $k \sim N^{0.15}$) [74]. В этом случае беспорядок не может привести к конечной теплопроводности и проявляется лишь в уменьшении общего потока тепла. При уменьшении температуры (до $T < T_{kp}$) солитоны практически не формируются, поэтому элементарными возбуждениями являются лишь фононы, которые, как уже отмечалось, в однородной цепи приводят к аномальной теплопроводности с $k \sim N$, а в неупорядоченной – к нормальной теплопроводности. Последний факт можно связать с существованием в неупорядоченных (даже слабо возбужденных, т.е. гармонических, цепях) локализованных нормальных мод, на которых и рассе-

иваются длинноволновые фононы; при отсутствии беспорядка последние как раз и обеспечивают аномальный транспорт энергии вдоль цепи.

Важнейшая роль локализованных возбуждений подтверждается результатами работ [76, 77], которые продемонстрировали переход от бесконечной к нормальной теплопроводности в свободной одномерной цепи с симметричным градиентным периодическим потенциалом взаимодействия. При этом подобный переход удалось связать с формированием при высоких температурах локализованных крутильных мод [76, 77] либо пространственно локализованных переходов между потенциальными ямами [77].

Что же касается цепей с неградиентной составляющей потенциала взаимодействия (типа модели Френкеля–Конторовой), то здесь даже при отсутствии беспорядка в силу несохранения импульса рассеяние солитонов (уже топологических) при высоких температурах приводит не только к установлению локального термодинамического равновесия и температурного градиента, но и к нормальному транспорту энергии, подчиняющемуся закону Фурье [78]. При низких температурах ситуация здесь та же, что и в случае свободных цепей с градиентным потенциалом: солитоны практически не формируются, а рассеяние фононов является эффективным и приводит к нормальному транспорту энергии лишь при наличии беспорядка, когда существуют индуцированные им уже в гармоническом приближении локализованные нормальные моды.

По-видимому, наиболее полные экспериментальные данные по теплопроводности полимерных кристаллов относятся к ПЭ и содержатся в работе [79]. Теплопроводность ориентированного и не ориентированного образцов ПЭ с близкими степенями кристалличности (~76%) и коэффициентом ориентации кристаллических областей ориентированного ПЭ $f_c = 0.96 = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$, где ϕ – угол между направлением экструзии и осью c , измерялась методом лазерной вспышки в диапазоне 2–300 К.

Упругие свойства кристалла, равно как и скорости звука, в направлениях экструзии и перпендикулярном ему характеризуются сильной анизотропией.

Результаты измерений свидетельствуют о значительной анизотропии теплопроводности и, более того, о существенном отличии температурных зависимостей теплопроводности в двух указанных направлениях. Помимо этого вполне

предсказуемого результата, важнейшими экспериментальными фактами являются наличие отчетливо проявляющейся “квазиодномерной” области на температурной зависимости теплопроводности кристаллического ПЭ в направлении экструзии, а также резкое падение теплопроводности в направлении, перпендикулярном цепям, при ~ 200 К.

Эти результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными по температурной зависимости теплоемкости [80]. Если для почти аморфного ПЭ резкий рост теплоемкости, начинающийся с ~ 200 К, можно связать с достижением температуры стеклования аморфных областей, то существенный, но менее значительный рост теплоемкости примерно при тех же температурах для ориентированного ПЭ определяется инициированием квазиодномерной динамики, одним из проявлений которой является подвижность локализованных солитоноподобных возбуждений. В то время как сверхзвуковые солитоны растяжения (сжатия) определяют баллистический поток, дозвуковые топологические солитоны, равно как и высокочастотные солитонные пакеты (солитоны огибающих), являются, по-видимому, существенным фактором формирования нормального теплового фронта и фурье-теплопроводности. При этом следует учесть, что в квазиодномерном случае механизм Пайерлса не обеспечивает нормальную теплопроводность [71].

Таким образом, результаты аналитического исследования и молекулярно-динамического моделирования теплопроводности кристаллического ПЭ свидетельствуют об отсутствии в настоящее время ясного представления о механизме теплопроводности квазиодномерных моделей. Поскольку, как уже отмечено выше, при указанных температурах можно ожидать формирования существенно нелинейных возбуждений солитонного типа, необходимо рассматривать соответствующие модели в ангармоническом приближении. Этому вопросу посвящены работы [11, 81], в которых проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса теплопроводности. Описанные в предыдущем разделе статьи представления о локализованных возбуждениях солитонного типа позволили объяснить характер выявленного в этих работах динамического поведения полимерных цепей.

Численные эксперименты показали, что при переносе энергии от “горячего” участка цепи (50 горячих групп в цепи, состоящей из 1000 групп CH_2) и достаточно большом градиенте температур наблюдается формирование сверхзвуковых солитонов, структура и скорость распространения которых зависят лишь от этого градиента [11, 84]. Характерис-

тики формирующихся солитонов находятся в соответствии с теоретическими предсказаниями.

Кроме того, в указанных работах впервые удалось обнаружить высокочастотные солитонные пакеты, не задавая специально их параметры, а наблюдая “рождение” пакетов из теплового фона. Показано также, что в локализованных возбуждениях заключена значительная часть тепловой энергии, содержащейся в полимерной цепи. Нормальный тепловой фронт в двумерной модели при этом не формируется, следовательно, не наблюдается фурье-теплопроводность.

При учете возможной пространственной деформации полимерной цепи качественная картина динамического поведения остается той же, что и в плоском случае [11, 81]. Однако при температурах, близких к температуре плавления, теперь формируется нормальный пологий фронт распространения тепла. Важно отметить, что не только сверхзвуковые солитоны (имеющие скорости, близкие к скорости звука), но и солитоны огибающих возникают естественным образом и в трехмерном случае, причем их пространственная локализация оказывается более выраженной, чем в случае плоской динамики. Можно предположить, что, как и в обсуждавшемся выше случае простейшей одномерной модели с крутильной динамикой [76], наличие локализованных мод является основным фактором, способствующим в данном случае формированию нормального теплового фронта. Хотя “запрет” нормальной теплопроводности при наличии асимметричного потенциала не распространяется на пространственный случай, окончательный вывод о механизме теплопроводности в трехмерной модели может быть сделан лишь после анализа автокорреляционных функций теплового потока и зависимости коэффициента теплопроводности от длины цепи. Предварительный анализ позволяет предположить конечность этого коэффициента при $N \rightarrow \infty$, и тогда перенос энергии происходит по механизму фурье-теплопроводности.

Пластическая деформация полимерных кристаллов

Хорошо известно, что в твердой фазе кристаллизующиеся полимеры как правило представляют собой аморфно-кристаллические, т.е. гетерогенные структуры. В связи с этим их деформационное поведение характеризуется весьма сложными закономерностями. Тем не менее, в случае высокой степени кристалличности аморфные слои следует рассматривать скорее как состоящие из структурных дефектов упаковки кристаллических областей,

чем как образующие особую фазу [82]. Такой вывод подтверждается превалирующей ролью кристаллической компоненты при деформациях, превышающих некоторую пороговую величину ($\varepsilon = 0.25$ для ПЭВП при $T_{комн}$), и "насыщением" потенциально обратимой деформации аморфного слоя при такой величине ε [82]. В связи с этим анализ механизмов пластического течения полимерных кристаллов имеет не только теоретическое, но и важное прикладное значение. Кроме того, не вызывает сомнений необходимость такого анализа применительно к монокристаллам и полимерным волокнам с очень высокой степенью кристалличности.

Как и в других упорядоченных твердых телах, в полимерных кристаллах ответственными за пластическое течение являются линейные дефекты – дислокации. Из-за сильной анизотропии таких кристаллов дислокации с различными векторами Бюргерса и направлениями дислокационных линий имеют различные (даже по порядку величины!) энергетические и пространственные характеристики. Наиболее важную роль при пластическом течении играют винтовые и краевые дислокации с вектором Бюргерса, параллельным цепям. Именно такие дислокации были охарактеризованы выше как пространственно локализованные одномерные решения нелинейной задачи об упругом равновесии кристалла.

Для оценки на основе этого описания соответствующего предела текучести необходимо прежде всего найти величину внешнего воздействия, обеспечивающую подвижность дислокаций при внешнем сдвиговом напряжении (Приложение).

Согласно полученной оценке, основанной на применении концепции Р. Пайерлса к сильно анизотропным кристаллам, предел текучести для краевых дислокаций с вектором Бюргерса, параллельным осям полимерных цепей, равен

$$\tau_t = (2G/\lambda) \exp(-2\pi/\lambda)$$

Здесь G – модуль сдвига, $\lambda = 2(G/E)^{1/2}$, E – модуль растяжения. В полимерных кристаллах, где $G \ll E$, $\lambda \ll 1$, предел текучести оказывается настолько мал, что им можно пренебречь. В таком случае, как отмечалось в предыдущем разделе, основным механизмом развития процесса пластической деформации должна быть диссоциация дислокационных диполей, т.е. пар дислокаций с равными по модулю и противоположными по знаку векторами Бюргерса. Поскольку экспериментально проверить такой вывод пока не представляется возможным, была предпринята попытка сделать это, используя метод молекулярной динамики.

Для исследования пластической деформации полимерных монокристаллов использовалась разработанная ранее [83, 84] молекулярно-динамическая модель моноклинного кристалла ПЭ. Рассматриваемая модель [85] представляла собой двумерную кристаллическую структуру,ложенную из параллельных молекул ПЭ. Параметры решетки имели следующие значения: $a = 0.451$ нм (по оси y) и $b = 0.255$ нм (по оси z); ось z параллельна осям полимерных цепей, ось y – перпендикулярна. На систему налагались периодические граничные условия. Группы CH_2 в молекуле ПЭ моделировались объединенными атомами с массами $m = 14$ а. е. м. Расчетная ячейка содержала до 5×10^4 объединенных атомов.

Все характеристики модели, потенциалы взаимодействия и схема молекулярно-динамического анализа соответствовали описанным в предыдущем разделе применительно к исследованию сверхзвуковых вакансий в трехмерном кристалле ПЭ.

Остановимся вкратце на результатах моделирования пластической деформации в кристалле с дислокациями, имеющими равные по модулю и противоположные по знаку векторы Бюргерса b . Эти векторы были параллельны осям полимерных цепей и по модулю равны 0.255 нм. В начальный момент времени смещения атомов, вызванные дислокациями, задавались по формулам, полученным ранее [31] в рамках линейного континуального подхода.

В работе [31] была рассчитана величина напряжения диссоциации дислокационного диполя изучаемого типа. Пусть центры дислокаций расположены в точках $(-Y_0, -Z_0)$ и (Y_0, Z_0) , а к кристаллу приложено однородное сдвиговое напряжение τ . Все величины, имеющие размерность длины, здесь и далее даны в безразмерных единицах, пропорциональных параметрам решетки: a (для расстояний по y) и b (для расстояний по z). Зависимость напряжения диссоциации диполя от расстояния между плоскостями скольжения описывается формулой

$$\tau \sim \frac{G}{25Y_0}$$

После начала счета кристалл в течение некоторого времени релаксировал в ненагруженном состоянии. Затем к нему прикладывалось внешнее сдвиговое напряжение. Численный эксперимент [85] подтвердил теоретические предсказания величины напряжения диссоциации дислокационного диполя. Это доказывает существование ранее не изучавшегося механизма пластической дефор-

мации полимерных кристаллов путем диссоциации дислокационных диполей.

В ходе вычислительных экспериментов [85] было установлено, что при малых расстояниях между плоскостями скольжения дислокаций, т.е. при малых значениях плеча диполя $Y_0/a = 2-6$ напряжение диссоциации оказывается в 3 раза меньше теоретического, рассчитанного по приведенной формуле. С увеличением плеча диполя напряжение диссоциации приближается к теоретическому.

Определим функцию $\Delta i(n)$, где Δi – разность координат атомов с одним и тем же номером n в цепочке, расположенных по разные стороны плоскости скольжения. Эта функция имеет форму “ступеньки”, высота которой равна вектору Бюргерса. Область w , в пределах которой происходит изменение значения функции на величину, равную половине высоты “ступеньки”, называется шириной дислокации [86]. Согласно модели Пайерлса, ширина дислокации $w_p = 2\lambda^{-1}$. Для двухмерного ПЭ-кристалла $\lambda = 0.212$. В ходе вычислительного эксперимента значения ширины наблюдаемых дислокаций стремились к величинам, превышающим w_p в 3–4 раза. Тот факт, что модель Пайерлса предсказывает заниженные по сравнению с реально наблюдаемыми значения ширины дислокаций, отмечался неоднократно [86]. Одной из причин этого является использование в модели Пайерлса синусоидального закона взаимодействия атомов на плоскости скольжения. В работе Foreman и соавторов [87] было показано, что параметрическая модификация синусоидального закона, значительно лучше согласующаяся с экспериментом, увеличивает w_p в ~2 раза. Другой причиной ошибочных предсказаний в рамках модели Пайерлса, указанной в работе [86], является резкий переход от негуковского закона взаимодействия на плоскости скольжения к гуковскому при удалении от нее.

Движение дислокаций в кристалле всегда сопровождается диссипацией энергии. В ПЭ основными являются фононные механизмы торможения: рассеяние звуковых волн на дислокациях и излучение фононов неравномерно движущимися дислокациями. Суммируя вклады различных эффектов, В.И. Альшиц и В.Л. Инденбом [88] пришли к выводу, что сила динамического торможения, действующая на дислокацию, движущуюся со скоростью $v > 0.01$ с (с – скорость звука), может быть приближенно описана формулой $F = Bv$ (B – эффективная вязкость).

Для проверки справедливости этой формулы применительно к дислокациям изучаемого типа в ПЭ изменялось значение внешнего сдвигового

напряжения и измерялась скорость дислокации на том участке, где она становилась постоянной, т.е. сила трения уравновешивала другие силы, действующие на дислокацию. Экспериментальные точки, характеризующие зависимость $F(v)$ при заданном Y_0 , хорошо ложатся на прямую линию, и это подтверждает существование прямой пропорциональности между диссипативной силой и скоростью дислокации. По наклону прямых была измерена средняя величина вязкости B , оказавшаяся равной 7.6×10^{-16} Н с/м, что на порядок меньше, чем аналогичная величина в металлах. Это объясняется рядом причин. Во-первых, в реальных экспериментах с металлами излучение звуковых волн происходило в трехмерном пространстве, а в рассматриваемых численных экспериментах – только в плоскости. Во-вторых, в численных экспериментах отсутствовали электронные механизмы торможения. В-третьих, из-за слабости межмолекулярного взаимодействия в ПЭ рассеяние поперечных упругих волн на дислокациях и их излучение дают очень малый вклад в диссипацию.

Дислокации можно рассматривать как частицеподобные объекты, подчиняющиеся второму закону Ньютона [89]. Справедливость данного утверждения была проверена путем измерения значения эффективной инертной массы дислокаций при разных расстояниях между ними. С этой целью изменялось значение внешнего сдвигового напряжения и измерялось ускорение дислокации на том участке, где оно становилось постоянным. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию. В случае, когда $Y_0 = 11$, $Z_0 = 0$, инертная масса дислокации равна $m = 4.77 \times 10^{-24}$ г = $= 2.86m_p$, где m_p – масса протона.

Таким образом, результаты молекулярно-динамического моделирования позволили подтвердить сделанное ранее [31] предположение, что диссоциация диполей является основным механизмом развития процесса пластической деформации полимерных кристаллов при наличии только краевых дислокаций. Численные эксперименты подтвердили также теоретические предсказания величины напряжения диссоциации дислокационного диполя для кристаллического ПЭ. Измерены основные динамические характеристики дислокаций (эффективная инертная масса, эффективная вязкость) в этом материале.

В работе [90] на основе построенной трехмерной молекулярно-динамической модели моноклинного кристалла ПЭ изучена динамика винтовых дислокаций с вектором Бюргерса b , параллельным полимерным цепям, в кристаллическом

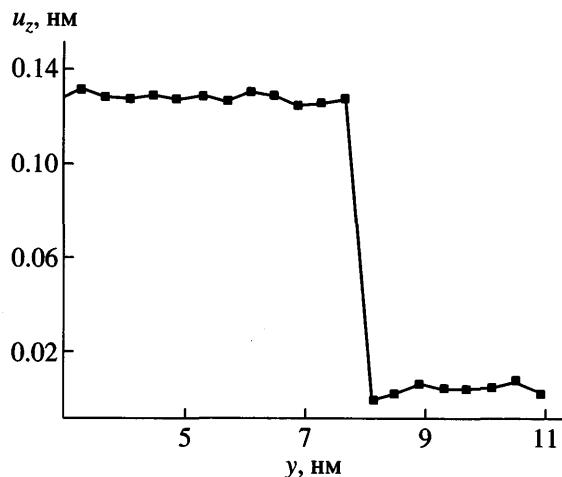


Рис. 32. График смещений u_z центров масс полимерных цепей в плоскости (100), проведенной через ядро винтовой дислокации.

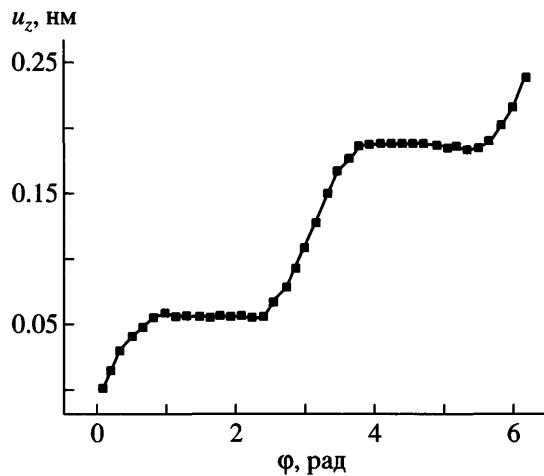


Рис. 33. Зависимость усредненных смещений u_z от угла ϕ .

ПЭ. Целью работы было выяснение роли двух конкурирующих механизмов: преодоления барьера Пайерлса и диссоциации дислокационных диполей в инициировании пластической деформации кристаллического ПЭ.

Напряжение Пайерлса для этих дислокаций было аналитически найдено Peterson [91], но использованные значения модулей упругости существенно отличаются от реальных значений, что ставит под сомнение справедливость полученных результатов. Bacon и Tharmalingam [92] моделировали дислокации этого типа в кристаллическом ПЭ и определили барьер Пайерлса из численных экспериментов. Их результаты значительно отличаются от теоретических предсказаний Петерсона. Нужно отметить однако, что данные [92] на

порядок превышают экспериментальные значения предела текучести кристаллического ПЭ [82]. Отличие работы [90] от работы [92] состоит, в частности, в том, что в ней используется модель объединенных атомов, поэтому симметрия и параметры кристаллической решетки несколько отличаются от таковых для модели [92]. В модели объединенных атомов кристаллическая решетка ПЭ является моноклинной, а в работе [92] – ромбической. С другой стороны, при моделировании в работе [90] использовали расчетные ячейки, содержащие от 1600 до 2000 полимерных цепей, что на порядок превосходит соответствующий показатель работы [92].

В ходе моделирования при $T = 1$ К измерялись координаты центров масс цепей, что позволило наблюдать за движением дислокаций. На рис. 32 приведен график смещений u_z центров масс полимерных цепей вдоль оси z (параллельной полимерным цепям) в плоскости (100), проведенной через ядро винтовой дислокации.

Были получены следующие результаты: ширина дислокации в плоскости (100) $\Delta y = 0.19$ нм, в плоскости (010) $\Delta x = 0.36$ нм. Последний результат совпадает с данными [92]. Ширина дислокации в плоскости (100) в работе [92] была несколько большей (~0.33 нм).

На рис. 33 приведена зависимость усредненных смещений u_z от угла ϕ (в радианах) цилиндрической системы координат. Начало отсчета находится на дислокации. Среднеквадратичное отклонение $u_z(\phi)$ от выражения, полученного в рамках континуальной теории упругости,

$$u_z = (b/2\pi)\arctan[(C_{13}/C_{23})^{1/2}\tan\phi]$$

составляет 3.2×10^{-3} нм. Величины C_{13} и C_{23} в приведенной формуле – модули упругости, которые входят в уравнение для смещений, вызванных наличием дислокаций

$$C_{13} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x^2} + C_{23} \frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2} = 0$$

Для измерения барьера Пайерлса в кристаллите моделировались две винтовые дислокации с равными по модулю и противоположными по знаку векторами Бюргерса. Поскольку полимерные цепи на границах кристаллита могли свободно смещаться вдоль оси z , в данной задаче можно было использовать “дислокационный метод изображения” [89]. Сила взаимодействия дислокации с границей совпадала с силой взаимодействия между дислокацией и ее зеркальным отображением в плоскости границы, т.е. “мнимой” дисло-

кацией противоположного знака. Если дислокации были расположены таким образом, что сила взаимодействия между их ядрами, отстоящими на расстоянии r друг от друга,

$$f = b^2(C_{13}C_{23})^{1/2}/2\pi r$$

уравновешивала взаимодействие с границами, то дислокации не двигались. При уменьшении расстояния между дислокациями создавалась разность сил. Если она превышала барьер Пайерлса, дислокации двигались к центру кристаллита. Таким образом был измерен барьер Пайерлса для плоскости скольжения (100). Отношение напряжения Пайерлса к модулю упругости $\tau_p/C_{23} = 1.5 \times 10^{-3}$. Эта величина близка к экспериментальному результату 2.1×10^{-3} [82]. Она также близка к результату [91], если допустимо экстраполировать его в область значений модулей упругости, использованных при моделировании.

Средний квадрат плеча диполя винтовых дислокаций можно оценить по формуле

$$\langle d^2 \rangle = \langle d^3 \rangle / \langle d \rangle,$$

где

$$\begin{aligned} \langle d^3 \rangle &= \int_a^\infty r^3 \exp[-2N \ln(R/a)] dr, \\ \langle d \rangle &= \int_a^\infty r \exp[-2N \ln(R/a)] dr, \end{aligned}$$

a – постоянная решетки, $N = b^3(C_{13}C_{23})^{1/2}/8\pi k_B T$. Тогда

$$\langle d^2 \rangle = a^2(N - 1)/(N - 2)$$

Расчет показывает, что плечо диполя стремится к бесконечности при $T \sim 109$ К. Поэтому диполи дислокаций изучаемого типа могут существовать только при температуре $T < 109$ К. При указанных температурах сила взаимодействия между дислокациями в диполе значительно превышает барьер Пайерлса, поэтому основным механизмом инициации пластического течения, как и в случае краевых дислокаций, является диссоциация дислокационных диполей. Сопоставление с соотношением, определяющим напряжение диссоциации диполей краевых дислокаций, показывает, что при $T < 109$ К предел текучести для винтовых дислокаций в ~2 раза больше, чем для краевых.

Поскольку при температуре $T > 109$ К диполи винтовых дислокаций не существуют как связанные состояния пар дислокаций, основным ме-

ханизмом начала пластического течения становится преодоление барьера Пайерлса. При этих температурах предел текучести для винтовых дислокаций меньше, чем для краевых, на порядок с лишним. Разумеется, в случае винтовых дислокаций имелся в виду предел текучести для плоскости скольжения (100).

Фазовые переходы в парафинах и полимерных кристаллах

Известно, что кристаллы парафинов и полимеров еще до плавления претерпевают несколько структурных переходов. Эти переходы изучались экспериментально [93–96] различными методами (ДСК, РСА, рассеяние нейтронов, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, раман-спектроскопия). Для ряда веществ описаны все фазы, которые проходит кристалл до плавления. Установлено, например, что для парафинов концентрация конформационных дефектов в объеме не превышает нескольких процентов даже после непосредственно предшествующего плавлению ротационного перехода. Это позволяет предположить, что все предшествующие плавлению переходы могут быть описаны на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия. В работе [95] обсуждаются зависимости температур этих переходов от длин цепей и предлагается их возможная качественная интерпретация. Одна из главных проблем состоит в объяснении нелинейной зависимости от длины цепи даже для не очень длинных парафинов.

Разрушение дальнего ориентационного порядка при 400 К, предположительно вызванное движением топологических солитонов кручения и растяжения (сжатия), наблюдается [97] в области предплавления при переходе парафинов от ромбической фазы к α -фазе (некоторые авторы называют эту фазу псевдогексагональной или ротационной). Эти солитоны, как отмечалось в предыдущем разделе, представляют собой локализованные области растяжения (или сжатия) плоской зигзагообразной полимерной цепи на половину периода с кручением на 180° .

Значительное число экспериментальных данных в рассматриваемой области относится к кристаллическому ПТФЭ.

В низкотемпературной фазе (так называемая модификация II) эти кристаллы состоят из расположенных в шахматном порядке левых и правых спиральных полимерных цепей. Более сложная, по сравнению с кристаллами низкомолекулярных веществ, структура кристаллических полимеров определяет большее разнообразие фазовых пере-

ходов в этих системах. В ПТФЭ существуют топологические солитоны, трансформирующие левую спираль в правую (и наоборот). При исследовании кристаллов ПТФЭ методами РСА, ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния были получены экспериментальные свидетельства того, что при температуре выше 292 К происходит рост плотности топологических дефектов. Об этом свидетельствует, в частности, повышение интенсивности колебательных мод, связанных с дефектами.

Для некоторых мод увеличение интенсивности начинается уже при 283 К. При 292 К кристалл ПТФЭ переходит в модификацию IV: разрушается сверхрешетка, другими словами, нарушается порядок расположения левых и правых спиралей, но сохраняется квазидальний трехмерный трансляционный и ориентационный порядок в расположении групп CF_2 . При дальнейшем повышении температуры наблюдается рост плотности дефектов и постепенное уменьшение дальнего ориентационного порядка. При 303 К ПТФЭ переходит в модификацию I: разрушается дальний ориентационный порядок, но трансляционный порядок сохраняется до 423 К. Фазовый переход при 303 К не сопровождается ростом концентрации топологических дефектов. Kimmig и соавторы [98] пришли к выводу, что разрушение дальнего ориентационного порядка в кристаллическом ПТФЭ при 303 К вызвано диссоциацией диполей, образованных спиральными топологическими дефектами.

Существуют несколько подходов к теоретическому описанию фазовых переходов в полимерных кристаллах. В работе [99] предполагается, что процесс плавления таких кристаллов состоит из двух переходов, которые “сливаются” при низких давлениях и “расходятся” при высоких давлениях. Первый переход обусловлен резким увеличением числа конформационных дефектов, в то время как второй связан с окончательным разрушением кристаллической структуры и формированием жидкой фазы (расплава). Соответствующие вычисления для ПЭ хорошо описывают зависимость температуры плавления от давления, но при этом не анализируется ее зависимость от длины цепи.

Это важный вопрос рассматривается в работе [93], в которой конформационный переход изучался в рамках модели Изинга с учетом потенциалов внутрицепного взаимодействия. На основе приближения среднего поля исследованы три перехода в области предплывания кристаллов парафина. Сделана попытка предсказания зависимости температуры плавления от длины цепи. В соответствии с предложенным теоретическим описанием, три перехода в области предплывания приводят к полно-

му ориентационному и трансляционному разупорядочению цепей. При этом возрастает концентрация топологических дефектов и одновременно уменьшается эффективная длина остающихся плоских участков цепей. Именно формированием таких дефектов объясняется возможность увеличения температур рассматриваемых переходов с ростом длины цепи и их приближение к общему пределу, каковым является температура плавления. Иначе говоря, для кристаллов с цепями большой длины все переходы происходят почти одновременно, и их трудно разделить в эксперименте.

Использованные в работах [100, 101] представления о роли структурных дефектов в процессе предплывания подтверждаются результатами молекулярно-динамического моделирования кристаллов ПЭ и ПТФЭ [24, 102]. Чтобы проанализировать формирование топологических солитонов в термализованном кристалле, ПЭ-цепь в окружении неподвижных соседей была исследована с использованием системы уравнений Ланжевена; принимались те же потенциалы внутримолекулярного и межцепного взаимодействия, что и при описанном выше моделировании топологических солитонов. При этом степень термализации характеризовалась мгновенной безразмерной температурой

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

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

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

Безразмерная температура цепи C_T всегда остается практически равно 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 растущий вклад нелинейности в теплоемкость системы.

При $T = 400$ К колебания цепи становятся существенно нелинейными (рис. 34). При 425 К в цепи уже образуются локальные топологические дефекты сдвига и кручения с топологическими зарядами $q = (\pm 0.5, \pm 0.5)$ (рис. 35). Дальнейшее увеличение температуры ведет только к росту

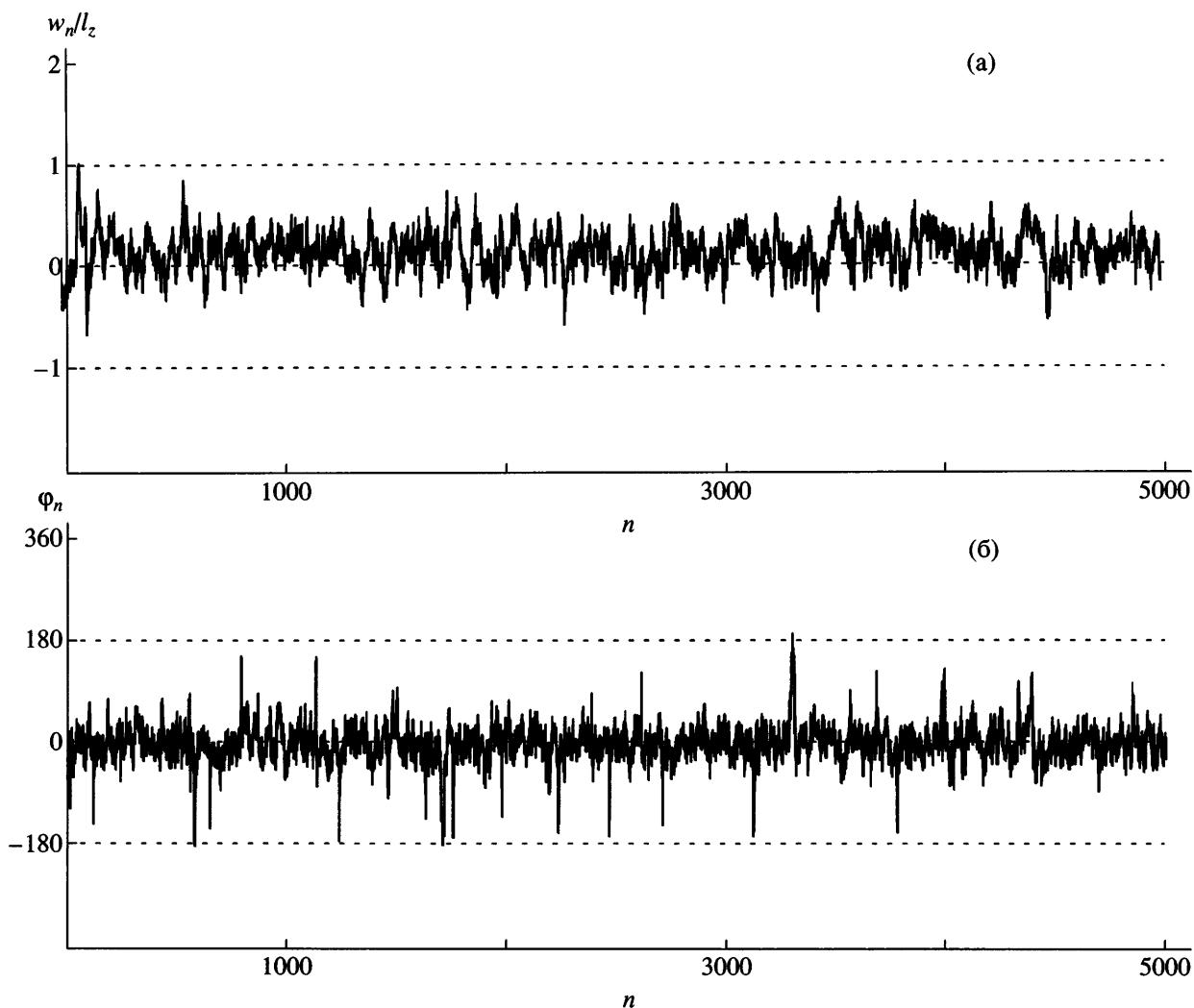


Рис. 34. Локальные смещения звеньев цепи при 400 К по компонентам w_n (а) и ϕ_n (б) в момент времени $t = 1000$ пс.

концентрации дефектов этого типа, причем дефекты других типов не образуются.

Резкий экспоненциальный рост безразмерной теплоемкости цепи при достижении температуры ~425 К связан с накоплением в цепи локальных топологических дефектов кручения–растяжения. Происходит структурный переход – изменение конформации цепи, причем соответствующая температура близка температуре плавления кристалла ПЭ. Поэтому накопление топологических дефектов второго типа можно рассматривать как механизм его предплавления.

Аналогичные результаты получены в работе [102] применительно к кристаллическому ПТФЭ, при этом топологические солитоны, формирующиеся в области перехода между фазами II и IV, также соответствуют одновременной трансляции

и повороту, обеспечивающим “встраивание” цепи с дефектом в кристалл.

Возникает естественный вопрос: каким образом соотносятся эти результаты с экспериментальными данными [98] и данными молекулярно-динамического моделирования [103], свидетельствующими о накоплении в промежуточной фазе ПТФЭ “дефектов спиральности”? Оценки, приведенные в работе [103], показывают, что для таких дефектов, которые могли бы существовать и в изолированной цепи, характерны энергии, на ~1 порядок меньше, чем для топологических солитонов в ПЭ и ПТФЭ, исследованных в работах [104] и точечных дефектов растяжения–кручения в кристаллическом ПП, изученных методом молекулярной механики в работе [106].

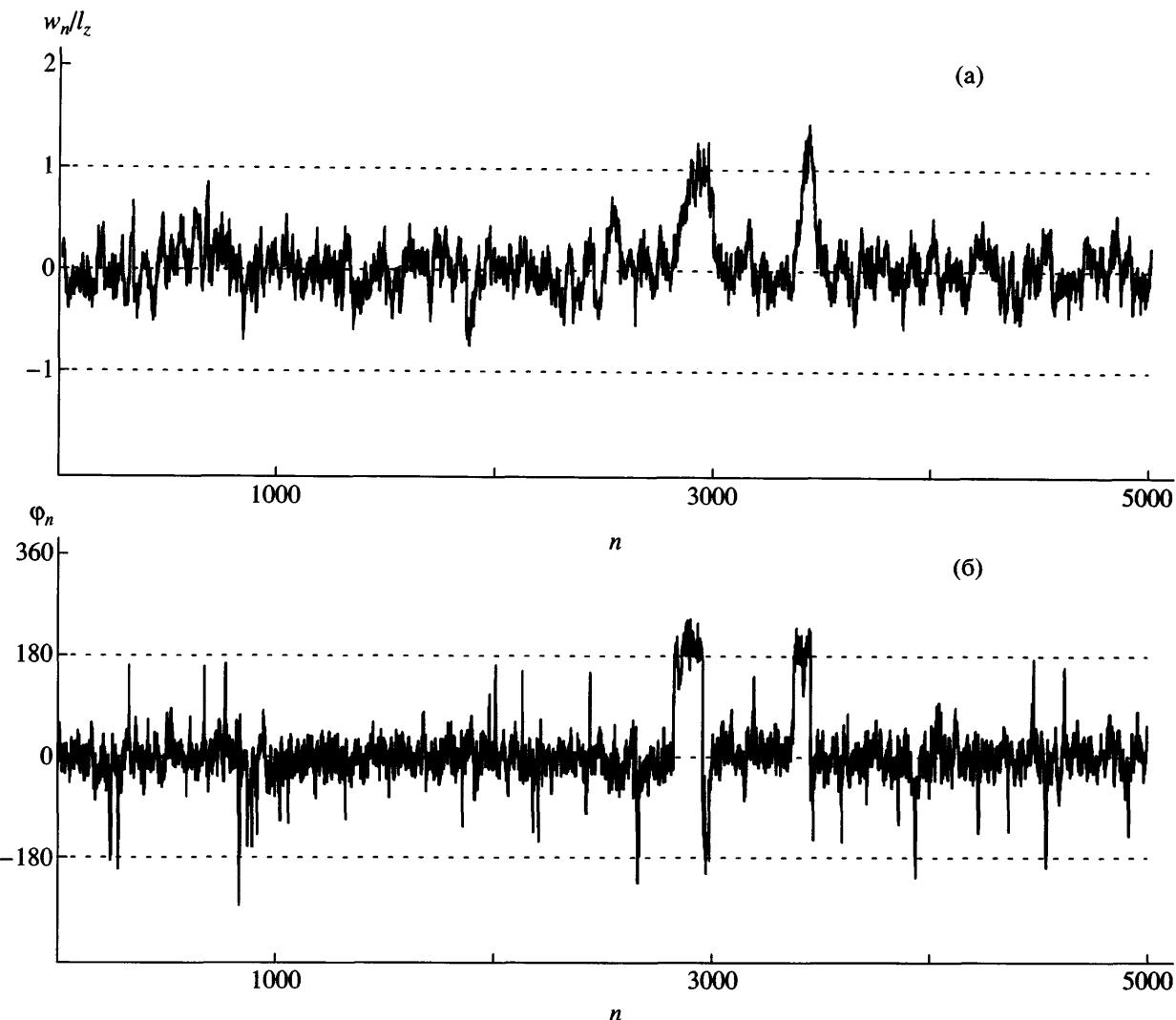


Рис. 35. Топологические дефекты второго типа в термализованной цепи при 425 К. Показаны локальные смещения звеньев цепи по компонентам w_n (а) и ϕ_n (б) в момент времени $t = 1000$ пс.

Очевидно, образование дефектов спиральности требует перестройки потенциальной поверхности, соответствующей межцепной энергии взаимодействия. Такая перестройка приводит в конечном счете к гексагональной структуре, обеспечивающей высокую ориентационную подвижность. Как раз за эту перестройку должно быть ответственно накопление точечных структурных дефектов растяжения–кручения, идентифицируемых как дозвуковые топологические солитоны. Подобный сценарий согласуется и с экспериментальными данными [98], и с результатами молекулярно-динамического моделирования [102, 103].

Роль топологических солитонов при фазовых переходах применительно к двумерным системам была выявлена в теории Березинского–Костерлица–Таулесса [104, 105].

В указанных работах впервые предложен механизм разрушения упорядоченной фазы посредством диссоциации диполей, образованных солитонами с топологическими зарядами противоположного знака. Некоторые авторы при анализе подобных процессов рассматривают рождение пар солитон–антисолитон; топологические солитоны могут рождаться только парами в силу закона сохранения топологического заряда. Качественно эти два процесса не различаются, поскольку рождение пары можно рассматривать как диссоциацию диполя с нулевым плечом. Впоследствии такой фазовый переход (в литературе его также называют топологическим фазовым переходом) был теоретически исследован применительно к различным конденсированным средам: сверхпроводникам, сверхтекучему жидкому гелию, жидким кристаллам, магнетикам, диэлектрическим кристаллам [106].

Общим свойством, характеризующим переходы в таких разных системах, является изменение поведения корреляционных функций в точке перехода. Каждая упорядоченная фаза характеризуется некоторым параметром порядка ρ . В случае кристалла, например, в качестве параметра трансляционного порядка можно выбрать функцию $\rho_G(\mathbf{r}) = \exp(iG\mathbf{u}(\mathbf{r}))$, где $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ – вектор смещения атома в точке \mathbf{r} , G – вектор обратной решетки кристалла. Корреляционная функция параметров порядка имеет вид $g_G(\mathbf{r}) = \langle \rho_G(\mathbf{r}) \rho_G^*(0) \rangle$ (угловые скобки обозначают усреднение по объему). При 0 К функция является постоянной. В таком случае говорят, что система обладает дальним трансляционным порядком. При повышении температуры корреляционная функция изменяется с ростом r по степенному закону $g_G(\mathbf{r}) \sim r^{-n}$. Это поведение корреляционной функции является следствием движения тепловых фононов в кристалле; такой порядок называется квазидальним. При плавлении порядок разрушается, и тогда корреляционная функция изменяется по экспоненциальному закону $g_G(\mathbf{r}) \sim \exp(-r/\xi)$, где ξ – корреляционная длина.

В различных конденсированных средах параметры порядка могут быть разными, но качественное изменение поведения корреляционной функции при разрушении упорядоченной фазы – общее свойство для всех топологических фазовых переходов. Так, например, в сверхтекучем жидким гелием параметром порядка является волновая функция бозе-конденсата, а при фазовом переходе плотность сверхтекучей компоненты с повышением температуры стремится к нулю. Теория Березинского–Костерлица–Таулесса позволяет рассчитать температуру плавления кристалла, температурную зависимость упругих модулей и корреляционной длины вблизи точки фазового перехода. Согласно этой теории, плавлению кристаллов предшествует разрушение квазидальнего трансляционного порядка, вызванное диссоциацией дислокационных диполей, и кристалл переходит в фазу, получившую название гексатик (hexatic). Она характеризуется отсутствием дальнего трансляционного порядка при наличии ориентационного. При дальнейшем повышении температуры происходит диссоциация дисклинационных диполей (каждую дислокацию можно рассматривать как дисклинационный диполь с плечом, равным вектору Бюргерса), ориентационный порядок разрушается, и гексатик превращается в изотропную жидкость. Предсказания теории Березинского–Костерлица–Таулесса подтверждены экспериментами на различных объектах, а также компьютерным моделированием [107].

Анализ перечисленных выше экспериментальных данных позволяет предположить [90], что рассмотренные переходы в области предплавления в кристаллах ПТФЭ и ПЭ являются топологическими фазовыми переходами, в определенном смысле – аналогами переходов Березинского–Костерлица–Таулесса. Основным механизмом всех этих переходов является диссоциация пар солитон-антисолитон. Очевидна также близкая аналогия между ротационными фазами в различных полимерных кристаллах: модификацией I ПТФЭ и α -фазой ПЭ. Обе эти фазы характеризуются отсутствием дальнего ориентационного порядка при наличии трансляционного. Можно также указать на некоторую параллель между этими фазами и фазой гексатика в случае низкомолекулярных веществ. Но имеется важное отличие: в гексатике отсутствует дальний трансляционный порядок, но сохраняется ориентационный. Таким образом, ротационную фазу можно рассматривать как своеобразный анти-гексатик. Второе существенное различие состоит в том, что теория Березинского–Костерлица–Таулесса описывает фазовые переходы в двумерных системах.

Неоднократно предлагались обобщения этой теории для трехмерных конденсированных сред [108]. Если в обычной теории Березинского–Костерлица–Таулесса рассматривается взаимодействие точечных топологических солитонов в двумерной системе, то в трехмерном случае обычно исследуется поведение линейных дефектов. Но рассмотренные выше переходы в трехмерных кристаллах ПЭ и ПТФЭ вызваны движением точечных дефектов. В трехмерных кристаллах низкомолекулярных веществ точечные топологические дефекты существовать не могут (в силу законов топологии).

Можно попытаться рассчитать температуру предплавления тонких кристаллических полимерных пленок, предполагая, что переход связан с диссоциацией дислокационных диполей [90]. Отметим в этой связи, что часть экспериментальных данных, приведенных в обзоре [97], относится к поверхностному плавлению кристаллических n -алканов. Топологический солитон кручения–растяжения (сжатия) в двумерном кристалле ПЭ представляет собой пару двух частичных дислокаций с векторами Бюргерса противоположного знака, параллельными полимерной цепи и равными по модулю половине ее периода. Расстояние между этими дислокациями равно постоянной решетки в направлении, перпендикулярном цепям. Область между дислокациями, в которой происходит поворот цепи на 180° , соответствует дефекту упаковки (stacking fault). Предположим, что механизмом предплавления

кристаллов ПЭ является диссоциация таких дислокационных диполей. Это означает, что в области предплавления солитоны скапливаются, образуя "доменные стенки". Такие стенки описаны, в частности, в работах [84, 109].

Рассмотрим двумерный кристалл ПЭ, состоящий из параллельных полимерных цепей в конформации плоского *транс*-зигзага. Такой кристалл можно рассматривать как сечение трехмерного кристалла ПЭ по наиболее плотно упакованной кристаллографической плоскости (100) (ось *z* параллельна полимерным цепям), но с важным отличием: поскольку рассматривается двумерная система, плоскости цепей параллельны плоскости (100) (в трехмерном ПЭ они образуют угол 48° с этой плоскостью). Энергия взаимодействия двух краевых дислокаций в двумерном кристалле ПЭ [31]

$$E(R) = b^2[(EG)^{1/2}/4\pi] \ln(R/a), \quad (32)$$

где b – модуль вектора Бюргерса, E – модуль Юнга для растяжения в направлении полимерных цепей, G – модуль сдвига в том же направлении, a – постоянная решетки в направлении, перпендикулярном цепям. В выражении (32) оставлен только член, зависящий от расстояния между дислокациями R , и отброшены все несущественные для дальнейшего рассмотрения постоянные слагаемые.

Для диссоциации диполя нужно истратить энергию (уравнение (32)), где R – величина порядка размеров кристалла. Но при этом мы получаем выигрыш в энергии, равный энтропийному вкладу одной из дислокаций

$$E(R) = k_B T \ln(R/a)^2 \quad (33)$$

Величина под знаком логарифма представляет собой число положений, которые может занять дислокация в кристалле, R – линейный размер кристалла. Таким образом, диссоциация дислокационных диполей происходит при той температуре, при которой величины из уравнений (32) и (33) оказываются равными. Это и есть температура перехода в неупорядоченную фазу. Интересно отметить, что обе энергии логарифмически расходятся, но в данном случае происходит взаимная компенсация расходимостей. В результате получаем температуру структурного перехода

$$T_c = b^2(EG)^{1/2}/8\pi k_B \quad (34)$$

В ПЭ $b = 0.1275$ нм. Для расчета температуры фазового перехода используем параметры двумерной модели кристаллического ПЭ, исследованной в работе [85]: $E = 86.77$ Н/м, $G = 0.979$ Н/м. Тогда $T_c = 432$ К [90]. Это достаточно близко к экспери-

ментальному значению температуры плавления кристаллов ПЭ $T_c = 420$ К.

Выше уже говорилось об аналогии между фазовыми переходами в кристаллах ПЭ и ПТФЭ в области предплавления. Однако, Kimmig и соавторы [98] учитывают лишь вращательную компоненту топологических дефектов в кристаллическом ПТФЭ, ответственных за фазовые переходы при 292 и 303 К. С другой стороны, в той же работе они отмечают, что в промежуточной фазе (модификация IV) наблюдались продольные смещения цепей. В работе [102] показано, что, как отмечалось выше, из всех топологических дефектов, возможных в кристаллах ПТФЭ, подвижными являются только те, которые содержат как вращательную (соответствующую повороту спирали на угол $12\pi/13$), так и трансляционную (соответствующую смещению на одно межатомное расстояние вдоль цепи) компоненты. Эти солитоны являются близкими аналогами описанных выше солитонов кручения–растяжения и, следовательно, также могут индуцировать структурный переход.

Рассмотрим двумерный кристалл ПТФЭ, представляющий собой сечение трехмерного кристалла ПТФЭ по наиболее плотно упакованной кристаллографической плоскости (100) (ось *z* параллельна полимерным цепям). Температура структурного перехода определяется той же формулой (33). Параметры трехмерного кристаллического ПТФЭ $b = 0.1298$ нм [102], $E_{3D} = 114.2$ ГПа, $G_{3D} = 1.39$ ГПа [110]. Следовательно, параметры двумерного кристалла ПТФЭ $E = E_{3D}a/2 = 53.71$ Н/м, $G = G_{3D}a/2 = 0.654$ Н/м, где постоянная решетки в направлении оси *x* $a = 0.941$ нм. Число 2 появилось в знаменателе, поскольку на один период кристалла ПТФЭ в направлении оси *x* находится два слоя макромолекул. Подставив эти величины в формулу (33), получаем температуру структурного перехода $T_c = 288$ К [90]. Это значение довольно близко к экспериментальной температуре перехода ПТФЭ из модификации II в модификацию IV $T_c = 292$ К.

Поляризация в полимерных электретах

ПВДФ является одним из наиболее известных полимерных материалов, пиро- и пьезоэлектрические свойства которого широко используются в науке и технике [110]. Существование по крайней мере четырех кристаллических модификаций приводит не только к разнообразию свойств, но и к трудности теоретического описания механизмов поляризации. При охлаждении расплава ПВДФ или кристаллизации из раствора обычно образуется неполярная α -фаза, обладающая ор-

торомбической решеткой с нулевым дипольным моментом элементарной ячейки, причем молекулы ПВДФ имеют вид слабо закрученной спирали в tg^+tg^- -конформации. Под действием внешнего электрического поля напряженностью $E > 150$ МВ/м наблюдается переход в полярную α_p -фазу [111], причем последняя имеет ту же конформацию цепи и те же параметры элементарной ячейки, что и α -фаза, но полный дипольный момент кристаллической ячейки отличен от нуля [112, 113]. Это связано с тем, что одна из цепей, входящих в элементарную ячейку, совершает поворот на 180° вокруг оси под действием приложенного электрического поля [113].

Из геометрии решетки очевидно, что поворот цепи в элементарной ячейке может происходить по двум механизмам: либо через изменение конформации, либо при помощи длинноволнового закручивания макромолекулы и связанной с ним продольной деформации. В первом из механизмов реализуется жесткость внутримолекулярного потенциала, что приводит к большим энергетическим затратам, тогда как во втором значительную роль играет потенциал межмолекулярного взаимодействия, существенно более мягкий. Механизм, связанный с длинноволновым кручением цепи ПВДФ, исследовался в работах [114, 115], где было показано, что микроскопическая модель поляризации α -фазы приводит к уравнению типа двойного sin-Гордона, а сам процесс описывается как распространение волны солитонного типа вдоль изолированной цепи макромолекулы. В Приложении приведен уточненный вывод уравнения движения и его солитонных решений, необходимых для более реалистичного анализа процессов поляризации.

Электропроводность полимеров с системой сопряжения

Поскольку полимеры как правило являются изоляторами, они обычно не рассматривались как электропроводящие материалы. Поэтому всплеск интереса к проводящим полимерам, начавшийся в 80-е годы XX столетия и ознаменовавшийся присуждением Нобелевской премии 2000 г. А.Д. Хигеру, А.Д. Макдайармиду и Х. Шираакаве именно за их разработку, может показаться неожиданным. С точки зрения темы настоящей статьи особенно важно, что открытый механизм электропроводности полимеров с системой сопряжения непосредственно связан с солитонной подвижностью структурных дефектов. На сегодняшний день этой проблеме посвящено очень большое число как экспериментальных, так и теоретических работ, имеется ряд фундаментальных обзоров [43]. В связи с этим

здесь нет необходимости в детальном обсуждении полученных результатов; ограничимся лишь нескользкими замечаниями, указывающими на связь солитонных возбуждений в сопряженных полимерах с другими типами солитонов, а также на их специфику.

Прежде всего существование топологических солитонов (точечных структурных дефектов) в таких полимерах (наиболее простой пример – полиацетилен), как и в рассмотренных случаях, обусловлено сильной анизотропией полимерного кристалла и, следовательно, доминированием квазиодномерных эффектов. Специфика обсуждаемого случая состоит в том, что, в отличие от других солитонов (кроме рассмотренных выше крутых топологических солитонов в полианилине), на которые практически не влияет электронная подсистема, здесь ангармонизм определяется главным образом именно электронно-фононным взаимодействием.

Необходимость учета электронной подсистемы при анализе решеточной динамики проявляется уже в ее существенном влиянии на скелетную оптическую моду [43]. Что касается ангармонизма, то все другие источники нелинейности взаимодействий оказываются в данном случае несущественными.

В силу квазиодномерности и наличия неспаренного электрона на каждом атоме углерода в сопряженных полимерах их электронная структура такова, что в однородном кристалле π -полоса оказалась бы полузаполненной, что означает металлическую проводимость. Однако неустойчивость квазиодномерных металлов, обнаруженная Пайерлсом еще в 50-е годы XX века, приводит к нарушению симметрии и возникновению неоднородной, димеризованной решеточной структуры (чередование одинарных и двойных связей с образованием щели в электронном спектре). При этом в транс-полиацетилене можно выделить две эквивалентные по энергии последовательности мономеров: $1=2=3=4=5 = 6\dots$ или $1-2=3-4=5-6$, которые обозначаются как фазы A и B соответственно [43] и могут рассматриваться как два вырожденных по энергии основных состояния. Последнее обстоятельство позволяет предположить существование солитонных возбуждений, реализующих переход системы из одного основного состояния в другое. С этой точки зрения точечные структурные дефекты в транс-полиацетилене подобны решеточным дефектам в кристаллах ПЭ, ПП, ПТФЭ и полианилинов. Их специфика как солитонов в электронно-фононной системе проявляется в изменении электронного спектра – появлении одиночного электронного состояния вблизи

центра энергетической щели, занятого самим нейтральным солитоном (который в химических терминах представляет собой нейтральный свободный радикал) с пространственной делокализацией ~14 групп СН [43].

Понимание солитонной природы этого радикала и существование заряженных солитонов в результате допирования позволило наметить и реализовать широкую программу теоретического и экспериментального исследования процесса электропроводности, продиктованную имеющейся информацией о свойствах топологических солитонов в других физических системах. В то же время интенсивная разработка солитонной модели структурных дефектов в полимерах с системой сопряжения и ее экспериментальная проверка существенно расширили представления о свойствах топологических дефектов и их роли в физике вообще.

Механодеструкция полимерных цепей

Механодеструкция полимеров сопровождается сложными и малоизученными физико-химическими процессами. Можно предположить, что на стадии, непосредственно следующей за первым актом разрыва макромолекулы, накопленная ею упругая энергия рассеивается по нескольким каналам: уносится электронами, фотонами и ионами в результате электронного возбуждения и ионизации; расходуется на фрагментацию цепей и трансформируется в трансляционную, вращательную и колебательную энергии молекулярных продуктов механодеструкции; преобразуется в тепловую энергию, включая ИК-излучение.

В конечном счете энергия молекулярных продуктов механодеструкции, электронов, ионов и фотонов также трансформируется в тепло. Это должно привести к дополнительному ИК-излучению, термодеструкции и пластическому течению. Далее обсуждается лишь второй канал рассеяния накопленной упругой энергии.

Теоретическая интерпретация механодеструкции, основанная на термофлуктуационной модели, учитывает лишь тепловые процессы [116]. При этом характерные времена термализации упругой энергии фактически предполагаются достаточно малыми, чтобы прямое влияние атермических эффектов на механодеструкцию полимерных цепей было пренебрежимо малым [117]. Между тем, как экспериментальные данные, так и результаты молекулярно-динамического исследования [118] свидетельствуют о возможности проявления таких эффектов. Поскольку речь идет о сильно возбужденных молекулах, необхо-

димость учета в этом случае внутрицепного ангармонизма не вызывает сомнений. Но тогда необходимо наряду с фононами рассматривать и существенно нелинейные возбуждения солитонного типа.

Для экспериментального исследования были разработаны методы регистрации молекулярных продуктов, источником которых является распространяющаяся магистральная трещина, и детектирования их трансляционной энергии [118]. Для линейных и сетчатых полимеров было обнаружено, что значительная часть первичных молекулярных продуктов имела очень высокие поступательные энергии (0.2–0.7 эВ), которым должны были бы соответствовать температуры порядка тысяч градусов, никогда не наблюдавшиеся в процессе механодеструкции. Очевидно, столь высокие значения кинетической энергии молекулярных продуктов механодеструкции указывают на атермический источник их происхождения и объясняются тем фактом, что при разрыве полимерной цепи значительная часть накопленной упругой энергии преобразуется в кинетическую поступательную энергию отдельных фрагментов цепи.

Чтобы прояснить детальный механизм образования высокоэнергетических продуктов механодеструкции полимерных цепей и проанализировать факторы, которые в настоящее время не могут быть изучены экспериментально, было проведено соответствующее молекулярно-динамическое исследование [118–120]. Модельная система представляла собой одномерную цепь атомов углерода ($m = 2 \times 10^{-23}$ г), имитирующую проходную макромолекулу в аморфной прослойке аморфно-кристаллического полимера. Взаимодействие между соседними атомами описывалось потенциалом Морзе с параметрами, характерными для связи С–С в ПЭ. Число атомов варьировалось от 50 до 100. Цепь была подвергнута растяжению с постоянной скоростью, принимавшей значения от 1/10 до 1/50 скорости звука в соответствующей гармонической системе. Начальные скорости атомов задавались в соответствии с распределением Максвелла; процессу деформации предшествовала релаксация системы к термодинамическому равновесию. В результате были получены следующие основные данные, относящиеся к различным стадиям процесса растяжения и последующей механодеструкции.

1. Уже на стадии растяжения, предшествующей первому разрыву, значительная часть колебательной энергии макромолекулы концентрирована в локализованных возбуждениях солитонного типа (здесь и далее в этом разделе имеются в

виду сверхзвуковые солитоны сжатия). Существование устойчивых элементарных возбуждений солитонного типа в атомной цепи с закрепленными концами, в которой взаимодействие описывается потенциалом Морзе, было показано аналитически в работе [121] и численно в работе [122]. В последней работе было также отмечено, что поведение этих возбуждений подобно поведению солитонов в точно интегрируемой цепи Тода [123]. Поскольку солитоны сжатия в такой цепочке могут распространяться со сверхзвуковыми скоростями даже при предельно малой их протяженности, снимается ограничение, обсуждавшееся в предыдущем разделе и связанное с возможностью перехода к континуальному приближению. Молекулярно-динамический анализ тепловых колебаний в одномерной атомной цепочке Морзе [124] показал, что в термализованной цепи существуют фононы и солитоны, причем энергия последних составляет десятки процентов полной энергии системы, и ее доля растет с повышением температуры. Такие локализованные возбуждения ($E_{\text{sol}} \approx kT$) естественно называть "тепловыми солитонами", и они существуют как в недеформированной, так и в деформированной цепи.

Образование высокоэнергетических возбуждений (~1 эВ) солитонного типа после разрыва цепи, а также взаимодействие между солитонами и растянутой связью были описаны в работах [118–120]. Более того, изучена зависимость масс-спектров отдельных фрагментов, являющихся продуктами механодеструкции, от длины цепи. Дальнейшие исследования позволили выявить механизм образования высокоэнергетических солитонов на различных стадиях механодеструкции.

На рис. 36 показана эволюция кинетических энергий всех атомов цепи, деформируемой со скоростью $0.1v_s$, где v_s – скорость звука. Фиксированный конец цепи расположен снизу, верхний конец перемещается с постоянной скоростью. После второго разрыва (86 временных единиц) появляется фрагмент, состоящий из атомов 1–13, в котором распространяются высокоэнергетические локализованные волны солитонного типа. На остальной части цепи можно видеть регулярную последовательность солитонов с существенно меньшими энергиями.

Таким образом, на стадии фрагментации (на временах $\sim 10^{-11}$ с после первого разрыва) упругая энергия, накопленная при растяжении, практически не трансформируется в энергию хаотического теплового движения, поскольку значительная ее часть сосредоточена в упорядоченных локализованных возбуждениях солитонного типа.

В результате анализа механодеструкции выявлены три типичных механизма разрыва цепи. Механизм первого типа, характерный только для первичных разрывов, связан со структурным переходом в максимально деформированной части цепи (рис. 37). Очень быстрый переход атомов в новое равновесное состояние происходит в области, где деформация превышает критическое значение $\epsilon_c = 0.224$. В этом случае структура цепи изменяется таким образом, что вместо последовательности однородно растянутых связей можно видеть последовательность длинных L и нормальных N связей ... $LNLNLN...$ Длина L -связи $l_L = r_0 + 2\epsilon_c r_0 = (1 + 2\epsilon_c)r_0$, а длина N -связи $l_N = r_0$. Этот структурный переход инициирован изменением формы эффективного потенциала для каждого внутреннего атома цепи после того, как деформация достигает критического значения ϵ_c ; потенциал из однородного превращается в двухъярусный (рис. 38). При дальнейшей деформации происходят первичные разрывы L -связей.

Механизм второго типа характерен только для фрагментов с очень высокой плотностью энергии (~1 эВ на связь). Такие фрагменты формируются на начальной стадии механодеструкции (после первого разрыва). Этот механизм обусловлен появлением пакета из нескольких солитонов, движущихся в одном направлении к свободному концу цепи.

Была обнаружена следующая закономерность: пакет из n солитонов инициирует отрыв фрагмента, содержащего n атомов.

В области разрыва наблюдается коррелированное движение атомов от расположения будущего разрыва, которое обусловлено распространением солитонных пакетов в противоположных направлениях.

На рис. 39 показан "отрыв" трехатомного фрагмента, инициированный трехсолитонным пакетом, достигшим свободного конца цепи. Коррелированное движение атомов происходит по обе стороны от разрыва.

Наконец, механизм третьего типа характерен как для первичных, так и для вторичных разрывов на поздних стадиях механодеструкции, когда плотность колебательной энергии не очень велика (~0.1 эВ на связь). Разрывы этого типа обусловлены проникновением солитона в растянутую область цепи или, более определенно, в область, где выполняются следующие условия: деформация растяжения превышает критическое значение ($\epsilon > \epsilon_c$); градиент деформации положителен ($\frac{d\epsilon}{d\tau} > 0$).

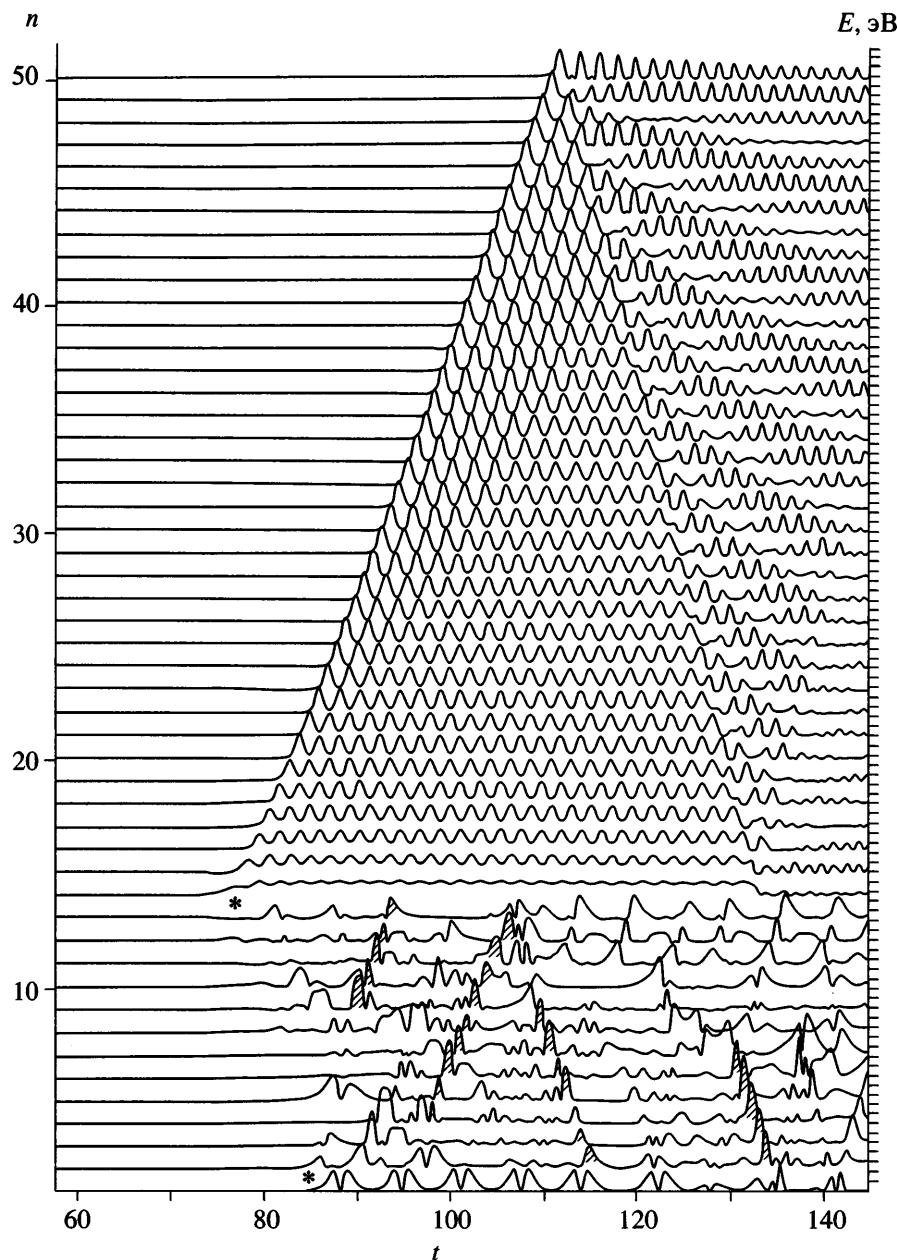


Рис. 36. Изменение кинетических энергий атомов 50-атомной цепи при натяжении и механодеструкции. Звездочками обозначены места и моменты разрывов.

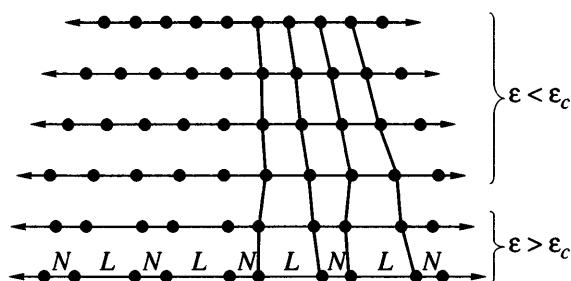


Рис. 37. Структурный переход в цепи при растяжении, приводящий к разрыву по механизму первого типа. Пояснения в тексте.

Рисунок 40 демонстрирует вторичный разрыв этого типа на поздней стадии механодеструкции.

В изученном диапазоне времен (10^{-14} – 10^{-11} с после первого акта разрыва) фрагментация полимерной цепи происходит с образованием высокоэнергетических молекулярных фрагментов. Поступательная энергия таких фрагментов достигает величины 1–2 эВ, что согласуется с приведенными выше экспериментальными данными. Поскольку каждый из высокоэнергетических продуктов может передавать энергию соседним проходным це-

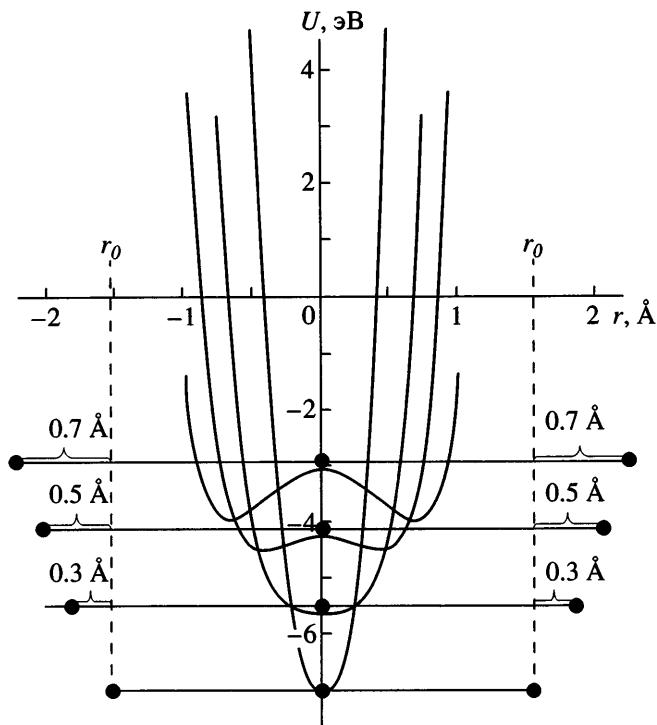


Рис. 38. Эволюция эффективного потенциала каждого внутреннего атома цепи при растяжении.

пым и индуцировать их разрывы, становится возможным “разветвление” процесса механодеструкции. Такой механизм разрушения может объяснить взрывной характер образования субмикротрешины.

Кроме того, влияние солитонов может привести к формированию двойных связей C=C и “сбрасыванию” боковых групп.

В заключение этого раздела остановимся вкратце на проблеме диссоциации полиятомных молекул, привлекшей пристальное внимание благодаря появлению пикосекундной техники возбуждения молекул фотонами, а также исследованию кинетики их диссоциации из высоковозбужденных состояний, доставляющему детальную информацию о таких состояниях [125]. Последние характеризуются значительными отклонениями от равновесной геометрии, и, как следствие, традиционное описание процесса диссоциации, как и механодеструкции, в терминах линейных нормальных мод становится неоправданным. В этом случае особую роль играют локализованные существенно нелинейные моды солитонного типа.

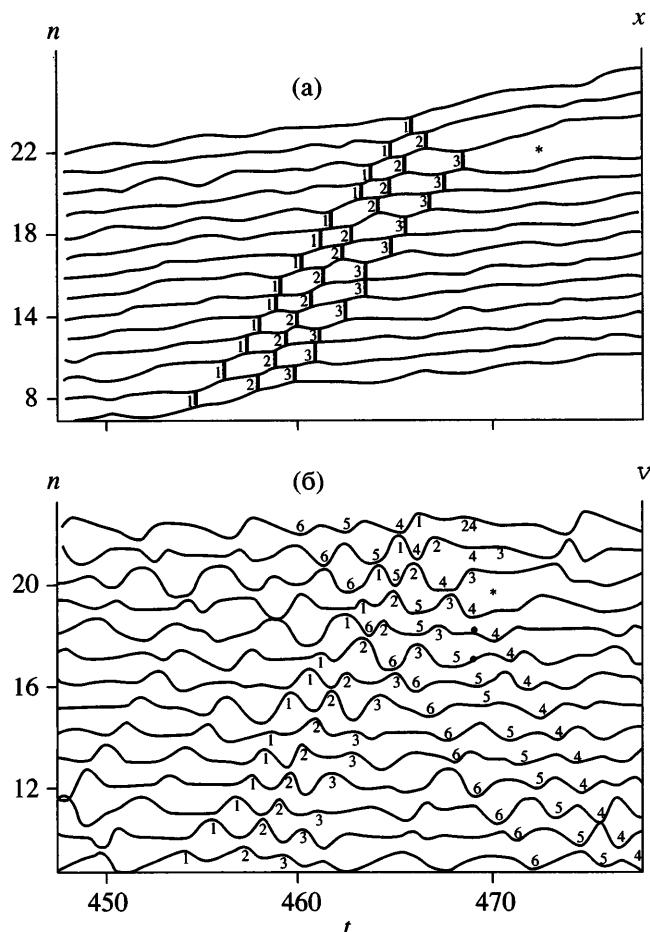


Рис. 39. Разрыв высокоэнергетического продукта механодеструкции 100-атомной цепи по механизму второго типа: а – траектории атомов; x – масштаб длины; отрыв трехатомного фрагмента вызван появлением трехсолитонного пакета на свободном конце; солитоны отмечены пронумерованными вертикальными линиями, связывающими траектории атомов. б – изменения во времени скоростей атомов того же фрагмента; солитоны пронумерованы. Звездочками обозначены места и моменты разрывов.

Динамика локальных переходов в макромолекулах ДНК

Биологические макромолекулы обладают высоким полиморфизмом вторичной структуры. Относительно небольшие барьеры, разделяющие устойчивые состояния, и малые разности свободной энергии возможных структурных форм позволяют макромолекулам клетки изменять в широких пределах взаимное расположение своих структурных элементов (конформацию), что одновременно обеспечивает как надежное сбережение генетической информации, так и ее передачу. Наиболее яркие полиморфные свойства имеют макромолекулы ДНК [126]. При физиологических условиях они находятся в *B*-конформации двойной спира-

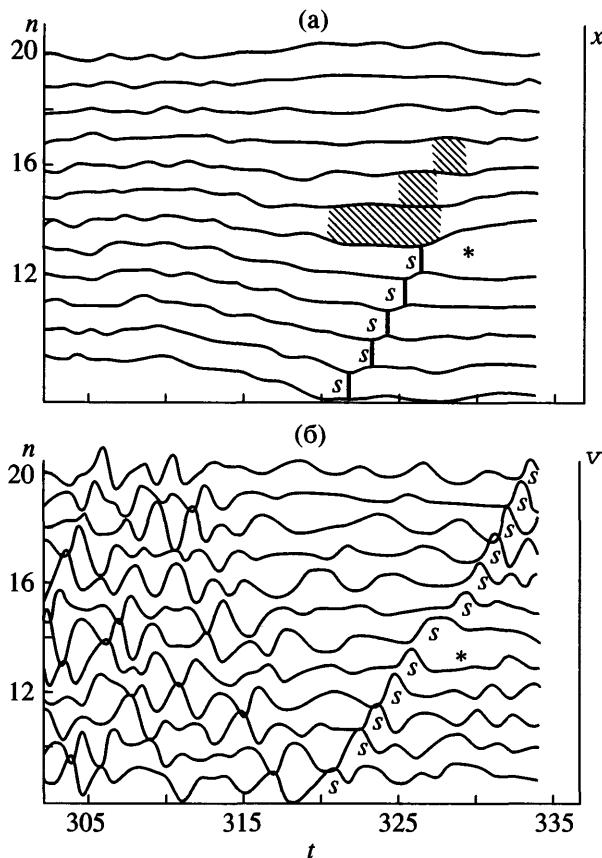


Рис. 40. Разрыв цепи по механизму третьего типа: а – траектории атомов; область растяжения $\dot{\epsilon} > 0$ при $\epsilon > \epsilon_c$ затемнена; солитон, инициирующий разрыв, помечен буквой *s*; б – изменение скоростей атомов.

ли, но на локальных участках могут переходить в *A*-, *C*-, *D*-, *Z*- и другие конформации [127]. Считается, что именно переходы в метастабильные состояния обусловливают высокую реакционную способность биологических макромолекул [41, 129]. Исследование динамики локализованных возбуждений (конформационных солитонов) позволило бы дать интерпретацию экспериментальных данных по эффектам дальнодействия в биологических системах и выйти на новый уровень понимания механизмов регуляции биологической активности клетки. Определенный прогресс в этом направлении достигнут при изучении *B*–*A*-переходов в макромолекулах ДНК [127–130].

В общем случае модель макромолекулы типа ДНК представляет собой двойную цепь бистабильных элементов, что соответствует наличию двух наиболее выгодных форм сахарного кольца нуклеозида [127, 131]. Для описания подвижности мономерного звена цепи достаточно использовать элементарную ячейку, содержащую четыре

компоненты, две из которых соответствуют нуклеозидам, а две – фосфатным группам остова [129]. Расположение этих компонент двойной спирали ДНК определяет параметры модели, которые рассчитываются по известным рентгеноструктурным данным. Массы остова m_0 гомогенны вдоль всей цепи макромолекулы, а массы нуклеозидов m_i различны, так как включают массы нукleinовых оснований. Здесь индекс $i = 1, 2$ обозначает номер цепи макромолекулы. Энергия макромолекулы в приближении четырехкомпонентной модели имеет вид

$$E = \frac{1}{2} \sum [m_0 \mathbf{R}_i^2(n) + m_i \mathbf{r}_i^2(n) + U(\mathbf{r}_i(n), \mathbf{R}_i^2(n))], \quad (35)$$

где суммирование по n включает все мономеры цепи, радиус-векторы \mathbf{R}_i и \mathbf{r}_i описывают смещения центров масс остова и нуклеозидов соответственно, U – потенциальная энергия, зависящая от координат конформационных смещений. В линейном приближении данная модель позволяет количественно охарактеризовать колебания структурных элементов ДНК и дать интерпретацию низкочастотным спектрам комбинационного рассеяния [132].

Описанная модель конформационной подвижности ДНК достаточно сложна, однако при изучении динамики конкретных конформационных переходов, таких как *B* → *A*, ее удается свести к двухкомпонентной модели [39]. В данном случае учитывается, что конформационный переход происходит одновременно в обоих тяжах двойной цепи макромолекулы. При этом нукleinовые основания перемещаются совместно в связанных парах, без существенного изменения длины водородных связей. В процессе *B* → *A*-перехода меняется форма сахарного кольца и нуклеозида в целом. Одновременно с изменениями геометрии мономерного звена происходит кручение и изгиб остова макромолекулы. Учитывая сказанное выше, в четырехкомпонентной модели может быть сделан переход к описанию совместных движений структурных элементов в тяжах двойной цепи. В работе [133] показана возможность описания динамики конформационного перехода в терминах смещений центров масс мономерных звеньев ($\mathbf{R} = (m_p \mathbf{r}_p + 2m_q \mathbf{r}_q)/M$) и смещений пар нуклеозидов относительно остова ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q$). Такая возможность обусловлена пренебрежением относительными смещениями нуклеозидов в парах, что характерно для *B* → *A*-переходов. Важно отметить, что разность масс нукleinовых оснований не влияет на динамику макромолекулы.

При построении явного вида гамильтониана удобно перейти к переменным, описывающим кручение мономерного звена ϕ и сдвиг пары оснований вдоль диадной оси r (рис. 41). Как известно

[126, 127], эти компоненты взаимосвязаны и традиционно используются при расчете энергии двойной спирали. Учет изгибной деформации не приводит к качественно новым результатам [131]. Таким образом, гамильтониан может быть записан в виде

$$H = E_1 + E_2 + E_3,$$

где энергия кручения цепочки

$$E_1 = \sum_n \frac{1}{2} I \dot{\phi}_n^2 + \frac{1}{2} K (\phi_{n+1} - \phi_n)^2,$$

энергия внутримономерной конформационной перестройки

$$E_2 = \sum_n \frac{1}{2} m \dot{r}_n^2 + \frac{1}{2} k (r_{n+1} - r_n)^2 + \Phi(r_n),$$

а энергия взаимодействия крутильной деформации и внутримономерной конформационной координаты

$$E_3 = \sum_n G(r_n) (\phi_{n+1} - \phi_{n-1})$$

Здесь I и m – момент инерции и приведенная масса мономерного звена цепи, K и k – силовые постоянные взаимодействия соседних мономеров, $\Phi(r)$ – двухъядальная потенциальная функция структурного перехода между стабильными состояниями мономера. В силу энергетической неэквивалентности устойчивых состояний системы функция $\Phi(r)$ должна быть несимметричной. Для ее описания удобно использовать выражение $\Phi(u) = \epsilon_0 [(uu_0^{-1})^2 - 1]^2 + \epsilon_1 uu_0^{-1} + \epsilon_2$, а для характеризующей взаимодействие подрешеток функции G – выражение $G(r) = X(u_1^2 - r^2)/u_0^2$. Параметр X отвечает за изменение высоты эффективного барьера внутримономерного потенциала при скручивании макромолекулы ДНК.

Анализ данной модели показывает, что цепочка имеет два устойчивых однородных состояния: основное $\{r_n = u_1 < 0, \rho_n = 0\}_{n=-\infty}^{+\infty}$, соответствующее B -состоянию молекулы ДНК, и более высокое по энергии состояние $\{r_n = u_2 > 0, \rho_n = \rho(u_2) < 0\}_{n=-\infty}^{+\infty}$, отвечающее метастабильной A -конформации, где $\rho_n = \Phi_{n+1} - \Phi_n$ – относительное смещение n -го мономера цепочки. Разность энергий этих состояний соответствует неэквивалентности B - и A -конформаций при физиологических условиях.

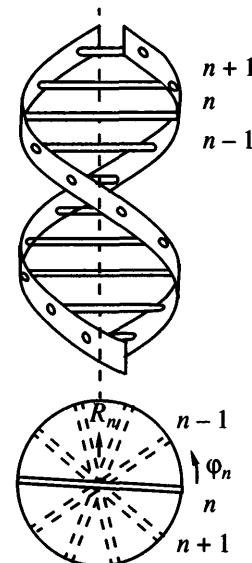


Рис. 41. Двухкомпонентная модель конформационной подвижности двусpirальной молекулы ДНК.

На основании выполненных количественных оценок была показана возможность эффективного механизма дальнодействия, осуществляющегося за счет движения нетопологических солитонов [133, 134]. Кроме того, как показано в первом разделе статьи, даже в энергетически невырожденном случае важную роль могут играть топологические солитоны. Солитонный механизм позволил дать не противоречивую интерпретацию имеющимся экспериментальным данным [135]. Другое направление, связанное с анализом проявления солитонных возбуждений в молекуле ДНК, детально представлено в монографии [136].

Твердофазные химические реакции с точки зрения нелинейной динамики кристаллической решетки

В данном разделе мы рассмотрим некоторые примеры твердофазных химических процессов, протекающих как при низких, так и при высоких температурах, в которых солитонные моды могут играть определяющую роль в распространении реакций.

Динамический режим химических реакций. Аномалии в экспериментальных данных по низкотемпературной полимеризации и реакциям свободных радикалов обсуждались в обзоре Н.Н. Семенова более тридцати лет назад [137]. Однако до настоящего времени высказанные им гипотезы не получили теоретического обоснования. Только развитие современных представлений о роли нелинейной динамики в химических процессах в

твердых телах позволяет дать теоретическую интерпретацию обсуждаемым Н.Н. Семеновым результатам.

Бурный, практически взрывной характер полимеризации в точке плавления мономера наблюдался для многих веществ [137]. Существенно отметить, что при температурах выше и ниже этой точки скорость реакции падает в десятки раз. Резкое повышение скорости реакции в точке плавления или в точке полиморфного превращения наблюдается не только для процессов полимеризации, но и для ряда реакций простых веществ [137].

Эти и ряд других экспериментальных фактов вместе с оценками, сделанными в работе [137], позволили Н.Н. Семенову высказать гипотезу о том, что в ряде случаев низкотемпературные процессы в твердых телах могут протекать по механизму, в котором элементарный акт реакции состоит не из единичного события, локализованного в одном из узлов решетки, а включает в себя "мгновенный" рост цепи на сотни и тысячи мономерных единиц. При этом энергия, выделяющаяся в ходе реакции, идет на поддержание дальнейшего роста цепи. Такой процесс требует эффективного механизма передачи энергии с учетом деформации кристаллической решетки. Существование такого механизма становится очевидным с точки зрения, изложенной в предыдущем разделе.

Действительно, топологический солитон в молекулярной решетке может обеспечить очень быстрый рост цепи на сотни звеньев, а его движение от момента рождения до остановки следует рассматривать как элементарный акт распространения реакции на атомно-молекулярном уровне. При этом на поддержание процесса роста цепи идет не вся энергия, выделившаяся в области, которую пробегает солитон, а только собственно энергия солитона. Таким образом, механизм распространения реакции носит как бы "эстафетный" характер, благодаря которому на преодоление барьера, разделяющего различные состояния (реагенты и продукты реакции), передается постоянная величина энергии, равная энергии топологического солитона, тогда как собственно энергия реакции "замораживается" в виде деформации решетки или выделяется в виде колебаний продуктов реакции около нового положения равновесия.

Возможность проявления такого механизма распространения реакции определяется существованием и устойчивостью солитонных мод в нелинейных системах. С одной стороны, для существования солитона необходимо упорядоченное, кристаллическое состояние вещества. И в этом

смысле резкое падение скорости полимеризации при температурах выше точки плавления представляется вполне очевидным. В то же время резкое снижение скорости процесса при температурах ниже точки плавления может иметь различное происхождение. Во-первых, большая энергия, необходимая для рождения солитона, приводит к достаточно быстрому падению среднего числа солитонов в тепловом спектре кристалла. И в этом случае возможна конкуренция между локально-флуктуационным и солитонным механизмами реакции. Однако возможно и другое объяснение наблюдаемого явления. Процесс рождения солитонов может сам по себе иметь характер фазового перехода. Тогда скорость реакции будет отлична от нуля только при температурах вблизи точки рождения топологических солитонов. С другой стороны, при инициировании внешним воздействием (например, под действием излучения) скорость реакции будет определяться только энергией и интенсивностью облучения.

Реакции, инициируемые облучением образца (УФ- или γ -излучением) как в твердой, так и в жидкой фазах, также проявляют аномальные температурные зависимости. Например, скорость полимеризации изобутилена в жидком состоянии в интервале $-20 \dots -120^\circ\text{C}$ возрастает в ~ 16 раз с понижением температуры, демонстрируя аррениусовский характер поведения, но с отрицательной энергией активации $E_a = -10.3 \text{ кДж/моль}$. Другой пример – полимеризация метилметакрилата [137, 138] при температурах от -48 до -25°C . Анализ температурной зависимости константы скорости роста показал, что данный процесс не может быть объяснен в терминах элементарных актов реакции, заключающихся в присоединении единичной молекулы мономера к растущей полимерной цепи. На первый взгляд проявление солитонного механизма в жидкости невозможно из-за отсутствия упорядоченной структуры реагентов. Однако, как отмечалось еще в работе Н.Н. Семенова [137] и позднее – в работе Королева и Березина [138], при низких температурах в жидкости возможно образование ассоциатов с упорядоченной структурой как на поверхности раздела фаз, так и в объеме. Время жизни и размеры таких ассоциатов зависят от температуры и взаимодействия с растворителем. В данном случае скорость процесса будет определяться не только характеристиками элементарного акта, заключающегося в рождении и движении топологического солитона, но и временем образования и жизни самого ассоциата. При этом взаимодействие соседних "цепей" в ассоциате будет играть меньшую роль, чем в случае твердого тела и, как следствие, температурная зависимость скорости процесса не должна иметь экстремаль-

ного характера. В то же время увеличение времени жизни ассоциатов и их объемной доли с понижением температуры должно приводить к росту скорости полимеризации и наблюдаемой "отрицательной" энергии активации.

Таким образом, на основе анализа экспериментальных и теоретических результатов, которые относятся к исследованию быстрых процессов, происходящих как при низких, так и при высоких температурах, можно предполагать, что в дополнение к классическому термодинамическому режиму протекания химических реакций существует "динамический" режим как следствие нелинейности рассматриваемой системы. Основной особенностью такого режима является существование на атомномолекулярном уровне стационарного фронта реакции, не требующего термодинамической обратной связи, подобной той, которая существует в макроскопических диссипативных системах. Характеристики такого фронта определяются свойствами локализованного элементарного возбуждения, описывающего "перенос состояния" и представляющего собой аналог собственных мод в линейных системах. Кинетика распространения реакции в таком случае должна определяться статистикой локализованных элементарных возбуждений. Особую роль приобретают начальные условия (инициирование фронта), при помощи которых можно не только ускорять или замедлять химические реакции, но и направлять их по иному каналу, недоступному для традиционных методов. В следующем разделе более подробно рассмотрена одна из топохимических реакций.

Топохимическая полимеризация диацетилена. Твердофазная полимеризация диацетилена является истинной топохимической реакцией, которая протекает в недеформированном кристалле в отсутствие дефектов решетки. Начинаясь в точках, случайным образом распределенных по всему объему кристалла, полимеризация протекает внутри мономерного кристалла гомогенно [139–142]. Растущие макромолекулы полимера образуют твердый раствор макромолекул в мономерном кристалле. В результате сохраняется целостность исходного кристалла. Таким образом, твердофазная полимеризация диацетилена по сути представляет собой специфический фазовый переход твердый мономер–тврдый полимер, в результате которого совершенный монокристалл мономера переходит в совершенный монокристалл полимера без участия в этом переходе жидкоподобного переходного состояния.

Мономерное звено диацетилена и конфигурация образующейся полимерной молекулы показаны на рис. 42, где символами R и R' обозначены

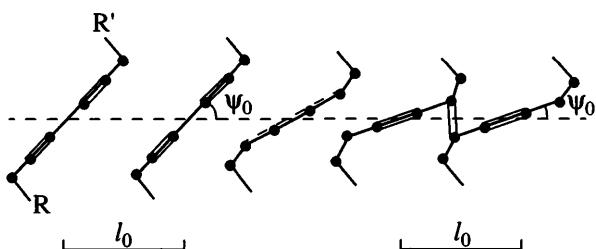


Рис. 42. Топохимическая полимеризация диацетилена. Показаны начальный мономерный и конечный полимерный кристаллы.

радикалы – боковые заместители. Реакция полимеризации представляет собой реакцию 1,4-транс-присоединения, осуществляющуюся за счет специфических поворотов молекул мономера относительно их центров масс с одновременным сближением последних на 0.04–0.1 постоянной решетки мономерного кристалла. В результате данной стереоспецифической полимеризации образуется стереорегулярный полимер с малым числом дефектов. В ряде случаев длина образующейся цепи сравнима с размерами монокристалла.

Сущность процессов, происходящих при топохимической полимеризации диацетилена, легко пояснить при помощи схемы, приведенной на рис. 42. В мономерном монокристалле молекулы располагаются стопками вдоль одного из кристаллографических направлений таким образом, что последний атом углерода одной из молекул оказывается приближенным на расстояние $r \sim 4 \text{ \AA}$ к первому атому углерода соседней молекулы. Полимеризация осуществляется путем последовательных поворотов каждой молекулы, что приводит к изменению угла наклона мономерной единицы к оси стопки. В идеальных случаях такое изменение угла наклона происходит даже без перемещения центров масс отдельных молекул. Выполнение этого условия (или малое отклонение от него) соответствует "принципу наименьших перемещений" для топохимических реакций, сформулированному в работе [143]. Кроме того, при этом сохраняется тип пространственной упаковки боковых заместителей R, удельный объем и пространственная симметрия кристаллической решетки в ходе полимеризации. В большинстве полидиацетиленов обнаружены приблизительно одинаковые значения длины повторяющегося звена макромолекулы ($\sim 4.91 \text{ \AA}$), а также длины и углы связей между атомами углерода, составляющими скелет цепи [144].

Результаты экспериментальных исследований качественно подтверждают геометрическую модель, показанную на рис. 42. В ряде случаев один и тот же диацетиленовый мономер удается полу-

чить в различных кристаллических модификациях, резко различающихся по реакционной способности. Следовательно, реакционная способность диацетиленов в твердой фазе контролируется геометрической упаковкой мономера, а не химической природой боковых заместителей R и R' [139]. С другой стороны, знание одних лишь параметров упаковки не позволяет однозначно судить о реакционной способности того или иного диацетиlena. Известен ряд мономеров, обладающих практически идентичной кристаллографической упаковкой, однако заметно различающихся по реакционной способности.

В приближении квазиодномерной изолированной цепи твердофазная топохимическая полимеризация диацетиlena может быть описана "молекулярно-механической" моделью. В этом случае молекулы мономера заменяются абсолютно жесткими "гантелями" с массой M и моментом инерции I . Экзотермический потенциал $U(\phi)$ задает зависимость энергии мономерного звена от угла его наклона к кристаллографической оси. Данный угол играет роль координаты реакции. Смещения центров масс мономерных звеньев и геометрия деформации элементарной ячейки контролируются гармоническими связями с жесткостями K_1, K_2, K_3, K_4 . Связи с жесткостями K_3 и K_4 соединяют идентичные концы гантелей (в случае неодинаковых боковых заместителей R и R' значения этих жесткостей различны), а связи с жесткостями K_1 и K_2 соединяют противоположные концы гантелей, т.е. являются диагональными. Потенциал $U(\phi)$ при $-\pi \leq \phi \leq \pi$ имеет только один минимум в точке $0 < \phi_m < \psi_0$ ($\psi_0 < \pi$ – равновесное значение угла наклона мономера к кристаллографической оси в мономерном кристалле).

Энергия деформации модельной решетки [39, 145]

$$H_d = \sum_n \left[\frac{1}{2} K_1 (L_n - L_0)^2 + \frac{1}{2} K_2 (S_n - S_0)^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} K_3 (l_n^u - l_0)^2 + \frac{1}{2} K_4 (l_n^d - l_0)^2 + U(\phi_n) \right]$$

Здесь L_n, S_n, l_n^u, l_n^d – текущие длины связей, а L_0, S_0 и l_0 – их равновесная длина в мономерном кристалле. Длина l_0 – постоянная решетки в мономерном кристалле, $L_0 = (l_0^2 + a^2 + 2al_0 \cos \psi_0)^{1/2}$ и $S_0 = (l_0^2 + a^2 - 2al_0 \cos \psi_0)^{1/2}$ – длина диагональных связей (a – длина молекулы мономера).

Учитывая деформацию межмономерных связей при полимеризации диацетиlena, запишем гамильтониан системы в переменных, характеризующих смещения центров масс мономерной единицы R и изменения углов наклона ϕ

$$E = \sum_n \left(\frac{1}{2} M \dot{R}_n^2 + \frac{1}{2} I \dot{\phi}_n^2 \right) + E_d = \\ = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} M \dot{R}_n^2 + \frac{1}{2} I \dot{\phi}_n^2 + \frac{1}{2} K (R_{n+1} - R_n)^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} k (\phi_{n+1} - \phi_n)^2 + (\phi_n - \psi_0) [X_+ (R_{n+1} - R_n) + \right. \\ \left. + X_- (R_n - R_{n-1})] + U_1(\phi_n) \right\}$$

где

$$K = (l_0 + a \cos \psi_0)^2 (K_1 L_0^{-2} + K_2 S_0^{-2}) + K_3 + K_4 \\ k = \frac{a}{4} (K_3 + K_4) - al_0 \sin \psi_0 (K_1 L_0^{-2} + K_2 S_0^{-2}) \\ \lambda = 2al_0 \sin \psi_0 (K_1 L_0^{-2} + K_2 S_0^{-2}) \\ X_+ = \frac{a}{2} (K_3 - K_4) - al_0 \sin \psi_0 (K_1 L_0^{-2} + K_2 S_0^{-2}) \\ X_- = \frac{a}{2} (K_4 - K_3) - al_0 \sin \psi_0 (K_1 L_0^{-2} + K_2 S_0^{-2})$$

Эффективный потенциал $U_1(\phi) = U(\phi) + \lambda(\phi - \psi_0)^2$ в общем случае будет иметь уже два минимума: один $\psi_1 \sim \phi_m$, другой $\psi_2 \sim \psi_0$. Абсолютный минимум ψ_1 соответствует полимерному состоянию цепочки, более высокий ψ_2 – ее мономерному состоянию.

В данной модели движение топологического солитона соответствует элементарному акту роста полимерной цепи, причем конечный пробег солитона может приводить к существенному уменьшению наблюдаемой энергии активации. Торможение солитона и формирование границы раздела мономер-полимер соответствует обрыву цепи и образованию дефекта в монокристалле. С другой стороны, влияние внешних напряжений и процесса релаксации кристалла от мономерной фазы к полимерной может заметно сказываться на времени жизни солитона, что приводит к изменению молекулярно-массового распределения с увеличением конверсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретическое исследование физико-химических процессов в полимерных системах, как и в других конденсированных средах, предполагает знание их основных состояний, соответствующих некоторым идеальным структурам, а также отклонений от идеальных структур. В гармоническом приближении малые отклонения описываются в терминах коллективных возбуждений – колебательных или релаксационных мод, которые в квазилинейных моделях, анализируемых методами теории возмущений, слабо взаимодействуют друг с другом. Существуют, однако, нелинейные эффекты, которые не могут быть выявлены ни в каком порядке теории возмущений, если рассматривать линейную теорию как главное приближение. В то же время они являются ответственными за протекание на атомно-молекулярном уровне целого ряда физико-химических процессов в полимерных системах. Такие существенно нелинейные эффекты описываются решениями солитонного типа, которые соответствуют локализованным динамическим возбуждениям и структурным дефектам. В этом случае анализ нелинейных уравнений движения становится практически неразрешимой задачей, если не принять во внимание специфику рассматриваемой системы, определяемую относительной слабостью тех или иных взаимодействий.

Так, малость параметра $\epsilon = E_{inter}/E_{intra}$ отражает сильную анизотропию свойств полимерных цепей вдоль их осей и в трансверсальных направлениях (при сопоставимых деформациях внутри- и межмолекулярных связей). В свою очередь энергия внутримолекулярного взаимодействия обусловлена изменением конформационных углов, валентных углов и длин валентных связей, причем малыми оказываются параметры $\epsilon_2 = E_{conf}/E_{val}$ и $\epsilon_3 = E_{val}/E_{bond}$. Кроме того, обычно предполагается, что энергия электронно-фононного взаимодействия существенно меньше энергии электронной подсистемы.

Сильная анизотропия взаимодействий определяет, с одной стороны, применимость квазиодномерных моделей для “точечных” нелинейных возбуждений и структурных дефектов, а с другой – возможность сведения векторных моделей для линейных и двумерных дефектов к скалярным моделям. Малость параметров ϵ_2, ϵ_3 , приводит к дальнейшим упрощениям. Наконец, при выполнении условия слабой электрон-фононной связи возможен независимый анализ электронной подсистемы, причем в рамках квазиодномерного приближения. Для полимеров с системой сопряжения (например, поли-

ацетилена) это условие может нарушаться, но квазиодномерное описание электрон-деформационного взаимодействия остается оправданным.

В кристаллическом состоянии специфика полимеров проявляется прежде всего в солитонной природе топологических точечных дефектов и бризеров, которая может быть выявлена благодаря применимости квазиодномерных моделей (в кристаллах низкомолекулярных веществ ваканси и межузельные атомы обладают, как известно, лишь диффузионным механизмом подвижности; никаких аналогий бризерам обнаружить в этом случае не удается).

В силу анизотропии взаимодействий существование и подвижность точечных дефектов и бризеров в полимерных кристаллах не требует разрыва ковалентных связей и, благодаря относительно низким энергиям, такие дефекты могут играть определяющую роль в процессах релаксации, теплопроводности, поляризации, электропроводности, предплавления, механодеструкции, структурных переходах и твердофазных химических реакциях.

Другое, менее выраженное, но важное проявление специфики полимеров и следствие их сильной анизотропии – гораздо более высокая подвижность краевых дислокаций с вектором Бюргерса, параллельным цепям. С этой особенностью связана и реализация альтернативного преодолению барьера Пайерлса элементарного акта пластической деформации – разрыва дислокационных диполей, который в определенном температурном диапазоне оказывается существенным и для винтовых дислокаций. Дискообразные трещины (двумерные структурные дефекты) в полимерных кристаллах, как и в обычных кристаллах, определяют механизм хрупкого разрушения.

Двумерные дефекты, описываемые топологическими солитонами [84, 109, 146–152], представляют собой доменные стенки, которые можно рассматривать как границы между кристаллитами в ориентированных полимерах.

Топологические и нетопологические солитоны в биологических макромолекулярных цепях (ДНК, белки) определяют механизмы дальнодействия и структурных переходов.

В настоящем обзоре не рассматривались жидкие кристаллы, растворы, расплавы и смеси полимеров, а также полимерные нанокомпозиты, исследования которых составляют особые направления в теоретической физике полимеров.

В полимерных жидкких кристаллах, наряду с обычными для ЖК-состояния линейными дефектами, существуют специфические точечные де-

фекты – “шпильки”, которые можно идентифицировать как топологические солитоны, проявляющиеся существенным образом в релаксационно-деформационных процессах [153].

Как известно [154], малость параметра $\epsilon = N^{-1}$ (N – степень полимеризации) обеспечивает применимость термодинамики и статистических методов к изолированной макромолекуле и применимость теории среднего поля к расплавам полимеров.

Уравнения динамики полимерных расплавов в линейном самосогласованном приближении имеют решениями делокализованные релаксационные моды. Однако для объяснения наблюдаемой в эксперименте зависимости вязкости расплава от степени полимеризации такое приближение оказывается недостаточным, и была развита полуфеноменологическая концепция рептационного движения цепей [154]. Нелинейная микроскопическая теория самосогласованного поля [155] приводит к выводу о переходе делокализация-локализация (в поперечных к цепи направлениях) при увеличении степени полимеризации. Таким образом, и в случае плотной неупорядоченной системы длинных макромолекул существенная нелинейность имеет следствием локализацию движения, которое на молекулярном уровне подобно перемещению области сильного изгиба – “шпильки” ЖК-полимера.

Для полимерной смеси также выполняются условия применимости теории среднего поля. При этом модификация известного выражения свободной энергии Флори–Хаггинса, учитывающая градиенты флюктуационной концентрации в длинноволновом приближении [156], приводит даже в стационарном случае к нелинейному уравнению с частными производными относительно концентрации одной из компонент смеси. Соответствующее линеаризованное уравнение имеет единственное решение, которое при переходе через спинодаль становится неустойчивым. Однако учет нелинейных членов позволяет построить в области, ограниченной спинодалью, серию решений, из которых устойчивым оказывается лишь солитонный профиль концентрации (кинк), описывающий переходную область между расслоенными фазами [157]. Как показали исследования последних лет, кинетика расслоения в области абсолютной неустойчивости пространственно однородного состояния представляет собой многостадийный процесс, первая стадия которого соответствует экспоненциальному росту длинноволновых флюктуаций, а вторая – медленной эволюции флюктуаций концентрации с постепенным приближением к солитонному профилю [157]. По сути дела, кинк адекватным

образом моделирует границу раздела между фазами.

Наконец, как показано в последнее время, формирование и подвижность топологических солитонов (кинков) в тонких слоях неполимерной фазы можно рассматривать как механизм структурного перехода в полимерных нанокомпозитах [158].

Из сопоставления теоретических результатов, относящихся к солитоноподобным возбуждениям, и соответствующих экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что предстоит еще значительная работа в обоих направлениях, прежде чем будет достигнуто удовлетворительное количественное описание ряда рассмотренных процессов. Возникающие при этом проблемы частично описаны во второй части статьи.

Тем не менее, не вызывает сомнений открывшаяся благодаря солитонам возможность единого подхода к описанию и предсказанию совершенно различных по своей физической природе явлений в полимерных системах.

В заключение автор хотел бы выразить благодарность Н.К. Балабаеву, О.В. Гендельману, В.В. Гинзбургу, Е.А. Зубовой, К.Е. Купоросову, А.И. Мусиенко, Н.Г. Рывкиной, А.В. Савину, В.В. Смирнову, в сотрудничестве с которыми были получены многие из приведенных в статье результатов. Е.А. Зубова и А.И. Мусиенко внесли и непосредственный вклад в написание разделов второй части статьи, посвященных диэлектрической релаксации, фазовым переходам и пластической деформации в полимерных кристаллах.

Автор глубоко признателен Е.Б. Гусаровой за большую техническую помощь, без которой подготовка статьи в относительно сжатые сроки была бы невозможна.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Локализованные возбуждения в простейшей модели полимерной цепи [159–161]

Длинноволновое приближение. Рассмотрим бесконечную цепочку связанных атомов (одномерный кристалл), взаимодействие которых друг с другом описывается асимметричным потенциалом градиентного типа

$$U = \frac{1}{2}c_1 \sum_{j=-\infty}^{\infty} (U_j - U_{j-1})^2 + \frac{1}{3}c_2 \sum_{j=-\infty}^{\infty} (U_j - U_{j-1})^3 + \frac{1}{4}c_3 \sum_{j=-\infty}^{\infty} (U_j - U_{j-1})^4$$

Здесь U_j – смещения атомов, $-\infty < j < +\infty$.

Система классических уравнений движения после преобразования к безразмерным переменным и параметрам может быть записана следующим образом:

$$\frac{d^2 u_j}{d\tau^2} + (2u_j - u_{j-1} - u_{j+1}) \{ 1 + \varepsilon \alpha_1 (u_{j+1} - u_{j-1}) + \\ + \varepsilon^2 \alpha_2 [(u_{j+1} - u_{j-1})^2 + (u_j - u_{j+1})(u_j - u_{j-1})] \} = 0,$$

где $\tau = \sqrt{\frac{c_1}{m}} t$, $u_j = \frac{U_j}{r_0}$, $\varepsilon \alpha_1 = \frac{c_2 r_0}{c_1}$, $\varepsilon \alpha_2 = \frac{c_3 r_0^2}{c_1}$, r_0 – расстояние между атомами, $\varepsilon \ll 1$.

Предположим, что расстояние между атомами измеряется в единицах $\varepsilon^{-1} r_0$ и введем непрерывную пространственную координату ζ . Тогда в длинноволновом приближении рассматриваемая система уравнений может быть приведена к уравнению Кортевега–де Фриза. Действительно, представляя разностные выражения в уравнении движения их тейлоровскими разложениями

$$u_{j+1} = u_j \pm \varepsilon \frac{\partial u}{\partial \zeta} - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2} \pm \frac{1}{6} \varepsilon^3 \frac{\partial^3 u}{\partial \zeta^3} + \frac{1}{24} \varepsilon^4 \frac{\partial^4 u}{\partial \zeta^4} + \dots,$$

получим в результате одно нелинейное дифференциальное уравнение с частными производными

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \tau^2} - \varepsilon^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2} \left[1 + \varepsilon^2 \alpha_1 \frac{\partial u}{\partial \zeta} + \varepsilon^4 \alpha_2 \left(\frac{\partial u}{\partial \zeta} \right)^2 \right] - \\ - \frac{\varepsilon^4}{12} \frac{\partial^4 u}{\partial \zeta^4} + \dots = 0,$$

где $u = u(\zeta, \tau)$, и “...” соответствует членам более высокого порядка малости по параметру ε .

Естественный способ учета малости ε основан на замене пространственной и временной переменных $\eta = \zeta - \varepsilon \tau$, $\tau_1 = \varepsilon^3 \tau$.

После подстановки этих выражений в уравнение движения имеем

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \tau_1 \partial \eta} + \frac{1}{2} \alpha_1 \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 u}{\partial \eta^4} + \dots = 0$$

Новая пространственная координата η отсчитывается от фронта линейной (звуковой) волны, а новая временная переменная τ_1 является “медленной” по сравнению с τ .

Вводя обозначение $\frac{\partial u}{\partial \eta} = w$, приходим в главном приближении к уравнению Кортевега–де Фриза

$$\frac{\partial w}{\partial \tau_1} + \frac{1}{2} \alpha_1 w \frac{\partial w}{\partial \eta} + \frac{1}{24} \frac{\partial^3 w}{\partial \eta^3} = 0$$

В этом уравнении все члены имеют один и тот же порядок по малому параметру ε , и оно обеспечивает наиболее простое представление нелинейной динамики одномерного кристалла в случае асимметричного ангармонизма. Уравнение Кортевега–де Фриза имеет наряду с периодическими решениями локализованные решения солитонного типа: солитоны и многосолитонные волны. В частности, солитон представляет собой устойчивую волну растяжения или сжатия (в зависимости от знака α_1), которая имеет вид, представленный на рис. 2,

$$w = A \operatorname{sech}^2 \frac{x - vt}{D},$$

где амплитуда A и протяженность области локализации D связаны со скоростью (точнее, с превышением скорости над скоростью звука v_0), причем $A \sim (v^2 - v_0^2)$, $D \sim (v^2 - v_0^2)^{-1/2}$.

Коротковолновое приближение. В коротковолновом пределе ситуация радикально отличается от длинноволнового приближения. Система уравнений движения имеет точное решение в форме нелинейной стоячей волны минимальной длины

$$u_j = w_1(\tau), \quad u_{j+1} = -w_2(\tau),$$

$$u_{j+2} = w_1(\tau), \quad u_{j+3} = -w_2(\tau), \dots$$

($-\infty < j < +\infty$).

Имея в виду анализ коротковолновых мод, выполним замену переменных

$$u_j = w_{j,1}(\tau), \quad u_{j+1} = -w_{j+1,2}(\tau),$$

$$u_{j+2} = w_{j+2,1}(\tau), \quad u_{j+3} = -w_{j+3,2}(\tau), \dots$$

Тогда уравнения движения принимают вид

$$\begin{cases} \frac{d^2 w_{j,1}}{d\tau^2} + (2w_{j,1} + w_{j-1,2} + w_{j,2}) \times \\ \times \{ 1 + \varepsilon \alpha_1 (-w_{j,2} + w_{j-1,2}) + \varepsilon^2 \alpha_2 [(w_{j,2} - w_{j-1,2})^2 + \\ + (w_{j,1} + w_{j,2})(w_{j,1} + w_{j-1,2})] \} = 0 \\ - \frac{d^2 w_{j,2}}{d\tau^2} - (2w_{j,2} + w_{j,1} + w_{j+1,1}) \times \\ \times \{ 1 + \varepsilon \alpha_1 (w_{j+1,1} - w_{j,1}) + \varepsilon^2 \alpha_2 [(w_{j+1,1} - w_{j,1})^2 + \\ + (w_{j,2} + w_{j+1,1})(w_{j,2} + w_{j,1})] \} = 0 \end{cases}$$

Введем две функции от двух переменных, описывающие в континуальном пределе нелинейную динамику цепочки атомов в предположении, что модуляции нелинейной моды минимальной длины имеют характерный пространственный масштаб, существенно превышающий расстояние между атомами, которое в выбранных единицах измерения равно ϵ . Итак,

$$w_{j\pm 1,1} = w_1(\zeta, \tau) \pm \epsilon \frac{\partial w_1}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \frac{\partial^2 w_1}{\partial \zeta^2} + \dots$$

($j\epsilon = \zeta$).

С учетом этого выражения приходим к следующим континуальным уравнениям движения:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 w_1}{\partial \tau^2} + 2(w_1 + w_2) \left\{ 1 - \epsilon^2 \left[2\alpha_1 \frac{\partial w_2}{\partial \zeta} - \right. \right. \\ \left. \left. - \alpha_2 (w_1 + w_2)^2 \right] \right\} + \epsilon^2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial \zeta^2} + \dots = 0 \\ \frac{\partial^2 w_2}{\partial \tau^2} - 2(w_1 + w_2) \left\{ 1 + \epsilon^2 \left[2\alpha_1 \frac{\partial w_1}{\partial \zeta} + \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha_2 (w_1 + w_2)^2 \right] \right\} - \epsilon^2 \frac{\partial^2 w_1}{\partial \zeta^2} + \dots = 0, \end{array} \right.$$

где “...” по-прежнему соответствует членам более высокого порядка малости по параметру ϵ . Комбинируя приведенные уравнения, можно записать относительно простую систему

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{W}_1}{\partial \tau^2} + 4\tilde{W}_1 + 4\alpha_1 \epsilon_1 \tilde{W}_1 \frac{\partial \tilde{W}_2}{\partial \zeta} + \\ + 4\alpha_2 \epsilon_1 \tilde{W}_1^3 + \epsilon_1 \frac{\partial^2 \tilde{W}_1}{\partial \zeta^2} + \dots = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{W}_2}{\partial \tau^2} - 2\alpha_1 \epsilon_1 \frac{\partial(\tilde{W}_1^2)}{\partial \zeta} - \epsilon_1 \frac{\partial^2 \tilde{W}_2}{\partial \zeta^2} + \dots = 0 \end{aligned}$$

Здесь $\tilde{W}_1 = w_1 + w_2$, $\tilde{W}_2 = w_1 - w_2$, $\epsilon_1 = \epsilon^2$.

До этого момента уравнения движения совпадают с результатами [161]. Однако различные члены этих уравнений имеют разные порядки малости по параметру ϵ , следовательно, асимптотический анализ не завершен. В отличие от длинноволнового приближения, уравнения движения в данном случае содержат неградиентный член, и взаимодействие между атомами, которое описывается градиентными членами, оказывается “эф-

ективно слабым”. Следовательно, оправдано использование комплексного представления переменных [159, 160], но только для смещения \tilde{W}_1 (так как градиентный член содержит именно эту переменную).

После замены $\tau_0 = 2\tau$ вводятся комплексно сопряженные функции

$$\psi(\zeta, \tau_0) = \frac{\partial \tilde{W}_1}{\partial \tau_0} + i\tilde{W}_1, \quad \psi^*(\zeta, \tau_0) = \frac{\partial \tilde{W}_1}{\partial \tau_0} - i\tilde{W}_1$$

Рассматривая только одно из двух сопряженных уравнений относительно ϕ и ϕ^* , приходим к системе

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial \tau_0} - \frac{i\epsilon_1}{2} \alpha_1 (\phi - \phi^* e^{-i\tau_0}) \frac{\partial W}{\partial \zeta} + \\ + \frac{i\epsilon_1}{8} \alpha_2 c (\phi e^{i\tau_0} - \phi^* e^{-i\tau_0})^3 e^{-i\tau_0} - \\ - \frac{i}{8} \epsilon_1 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial^2 \phi^*}{\partial \zeta^2} e^{-2i\tau_0} \right) = 0 \\ \frac{\partial^2 W}{\partial \tau_0^2} + \frac{\epsilon_1}{2} \alpha_2 \frac{\partial}{\partial \zeta} (\phi e^{i\tau_0} - \phi^* e^{-i\tau_0})^2 - \\ - \frac{1}{4} \epsilon_1 \frac{\partial^2 W}{\partial \zeta^2} + \dots = 0, \end{aligned}$$

где $W = \tilde{W}_2$, $\phi = \psi e^{-i\tau_0}$.

Введение наряду с “быстрым” временем τ_0 “медленных” времен

$$\tau_1 = \epsilon_1 \tau_0, \quad \tau_2 = \epsilon_1^2 \tau_0 \dots$$

и использование степенных разложений ϕ , ϕ^* , W по малому параметру ϵ

$$\phi = \phi_0 + \epsilon_1 \phi_1 + \epsilon_1^2 \phi_2 + \dots$$

$$W = W_0 + \epsilon_1 W_1 + \epsilon_1^2 W_2 + \dots$$

приводит к уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial \tau_0} (\phi_0 + \epsilon_1 \phi_1 + \epsilon_1^2 \phi_2 + \dots) + \\ + \epsilon_1 \frac{\partial}{\partial \tau_1} (\phi_0 + \epsilon_1 \phi_1 + \epsilon_1^2 \phi_2 + \dots) + \\ + \frac{1}{2} i \epsilon_1 \alpha_1 [(\phi_0 + \epsilon_1 \phi_1 + \epsilon_1^2 \phi_2 + \dots) - \\ - e^{-2i\tau_0} (\phi_0^* + \epsilon_1 \phi_1^* + \epsilon_1^2 \phi_2^* + \dots)] \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left(\frac{\partial W_0}{\partial \zeta} + \varepsilon_1 \frac{\partial W_1}{\partial \zeta} + \dots \right) + \\
& + \frac{1}{8} i \varepsilon_1 \alpha_2 [(\phi_0 + \varepsilon_1 \phi_1 + \varepsilon_1^2 \phi_2 + \dots) e^{i\tau_0} - \\
& - (\phi_0^* + \varepsilon_1 \phi_1^* + \varepsilon_1^2 \phi_2^* + \dots) e^{-i\tau_0}]^3 e^{-i\tau_0} + \\
& + -\frac{1}{8} i \varepsilon_1 \left(\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial^2 \phi_0^*}{\partial \zeta^2} e^{-2i\tau_0} + \varepsilon_1 \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial \zeta^2} - \right. \\
& \left. - \varepsilon_1 \frac{\partial^2 \phi_1^*}{\partial \zeta^2} e^{-2i\tau_0} \dots \right) = 0 \\
& \frac{\partial^2}{\partial \tau_0^2} (W_0 + \varepsilon_1 W_1 + \dots) + \\
& + 2 \varepsilon_1 \frac{\partial}{\partial \tau_0 \partial \tau_1} (W_0 + \varepsilon_1 W_1 + \dots) + \\
& + \frac{1}{8} \alpha_2 \varepsilon_1 \frac{\partial}{\partial \zeta} [(\phi_0 + \varepsilon_1 \phi_1 + \dots) e^{i\tau_0} - \\
& - (\phi_0^* + \varepsilon_1 \phi_1^* + \varepsilon_1^2 \phi_2^* + \dots) e^{-i\tau_0}]^2 - \\
& - \frac{1}{4} \varepsilon_1 \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} (W_0 + \varepsilon_1 W_1 + \dots) = 0
\end{aligned}$$

Далее приравниваются нулю коэффициенты при каждой из степеней параметра \varemathbb{e} .

$$1. \varepsilon_1^0: \frac{\partial \phi_0}{\partial \tau_0} = 0, \quad \frac{\partial^2 W_{1,0}}{\partial \tau_0^2} = 0,$$

поэтому $\phi_0 = \phi_0(\zeta, \tau_1, \tau_2, \dots)$ (принимается во внимание условие отсутствия секулярных, т.е. растущих со временем, членов).

$$\begin{aligned}
2. \varepsilon_1^1: & \left\{ \begin{aligned}
& \frac{\partial \phi_1}{\partial \tau_0} + \frac{\partial \phi_0}{\partial \tau_1} + \frac{i}{2} \alpha_1 (\phi_0 - e^{-i\tau_0} \phi_0^*) \frac{\partial W_0}{\partial \zeta} + \\
& + \frac{i}{8} \alpha_2 (\phi_0^3 e^{2i\tau_0} - 3|\phi_0|^2 \phi_0 + 3|\phi_0|^2 \phi_0^* e^{-2i\tau_0} - \\
& - \phi_0^* e^{-4i\tau_0}) - \frac{i}{8} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} (\phi_0 - e^{-i\tau_0} \phi_0) = 0 \\
& \frac{\partial^2 W_1}{\partial \tau_0^2} + 2 \frac{\partial^2 W_0}{\partial \tau_0 \partial \tau_1} + \frac{1}{8} \alpha_1 \frac{\partial}{\partial \zeta} (-2|\phi_0|^2 + \\
& + \phi_0^2 e^{2i\tau_0} + \phi_0^{*2} e^{-2i\tau_0}) - \frac{1}{4} \frac{\partial^2 W_0}{\partial \zeta^2} = 0
\end{aligned} \right.
\end{aligned}$$

Учитывая вновь условие отсутствия секулярных членов, приходим к следующим уравнениям:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \phi_0}{\partial \tau_1} + \frac{i}{2} \alpha_1 \phi_0 \frac{\partial W_0}{\partial \zeta} - \frac{3i}{8} \alpha_2 |\phi_0|^2 \phi_0 - \frac{i}{8} \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \zeta^2} = 0 \\
& \frac{1}{4} \alpha_1 \frac{\partial |\phi_0|^2}{\partial \zeta} - \frac{1}{4} \frac{\partial^2 W_0}{\partial \zeta^2} = 0
\end{aligned}$$

Из второго уравнения получаем

$$\frac{\partial W_0}{\partial \zeta} = -\alpha_1 |\phi_0|^2$$

Подстановка этого выражения в первое из уравнений приводит к нелинейному уравнению с частными производными, описывающему в главном коротковолновом приближении динамику одномерного кристалла

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \tau_1} - i \alpha |\phi_0|^2 \phi_0 - \frac{i}{8} \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \zeta^2} = 0,$$

где $\alpha = \frac{1}{8} (3\alpha_2 - 4\alpha_1^2)$. Это – нелинейное уравнение Шредингера, которое при $\alpha > 0$ имеет локализованные решения в виде солитонов огибающих (рис. 4).

$$\phi_0(\zeta, \tau_1) = \left(\frac{2S\beta}{\alpha} \right)^{1/2} e^{i(\kappa\zeta - \omega\tau_1)} \operatorname{sech}[S^{1/2}(\zeta - v\tau_1)]$$

$$\text{Здесь } k = \frac{v}{2\beta_1}; \omega = \frac{v^2}{4\beta_1^2} - S, \beta_1 = \frac{1}{8}.$$

Амплитуда и скорость солитона здесь являются независимыми параметрами.

Система связанных цепей. Рассмотрим нелинейную динамику плоской системы бесконечных цепей с периодическим межцепным потенциалом взаимодействия, который может быть представлен в виде

$$V = \sum_{k=-\infty}^{\infty} [F(U_{j,k} - U_{j,k-1}) + F(U_{j,k} - U_{j,k+1})],$$

(F – четная периодическая функция).

Соответствующая система уравнений движения имеет вид

$$\begin{aligned}
& \frac{d^2 u_j}{d\tau^2} + (2u_j - u_{j-1} - u_{j+1}) \{ 1 + \varepsilon \alpha_1 (u_{j+1} - u_{j-1}) + \\
& + \varepsilon^2 \alpha_2 [(u_{j+1} - u_{j-1})^2 + (u_j - u_{j+1})(u_j - u_{j-1})] \} +
\end{aligned}$$

$$+\varepsilon^2[f(u_{j,k}-u_{j,k-1})+f(u_{j,k}-u_{j,k+1})]=0$$

В случае, когда рассматриваемые волны имеют большую длину в обоих направлениях, асимптотический анализ приводит в главном приближении к хорошо известному уравнению Кадомцева–Петвиашвили. Чтобы это показать, нужно заменить разностные выражения в уравнениях их тейлоровскими разложениями (предполагается, что расстояние между атомами в цепи измеряется в единицах $\varepsilon^{-1}r_0$) и ввести соответствующие пространственные координаты ζ, η

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 u}{\partial \tau^2} - \varepsilon^2 \frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2} &\left[1 + \varepsilon^2 \alpha_1 \frac{\partial u}{\partial \zeta} + \varepsilon^4 \alpha_2 \left(\frac{\partial u}{\partial \zeta} \right)^2 \right] - \\ - \frac{\varepsilon^4}{12} \frac{\partial^4 u}{\partial \zeta^4} - \varepsilon^4 \beta \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} &+ \dots = 0\end{aligned}$$

Здесь $u = u(\zeta, \eta, \tau)$, $\beta = 2 \frac{df}{d\Delta}(0)$.

Далее вводятся новые пространственная и временная координаты, чтобы учесть малость параметра ε : $\eta = \zeta - \varepsilon \tau$, $\tau_1 = \varepsilon^3 \tau$.

После их подстановки в главное приближение приходим к уравнению Кадомцева–Петвиашвили

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \tau_1 \partial \eta} + \frac{1}{2} \alpha_1 \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 u}{\partial \eta^4} + \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} = 0$$

Это выражение, как и уравнение Кортевега–де Фриза, является интегрируемой системой, и его частные решения представляют собой солитонные плоские волны.

Если же рассматриваются возбуждения, имеющие большую пространственную протяженность лишь в направлении цепей, то после замены переменных

$$u_{j,k} = (-1)^k w_{j,k}(\tau)$$

приходим к уравнениям движения

$$\begin{aligned}\frac{d^2 w_{j,k}}{d\tau^2} + (2w_{j,k} - w_{j+1,k} - w_{j-1,k}) \times \\ \times \{1 + \varepsilon \alpha_1 (w_{j+1,k} - w_{j-1,k}) + \\ + \varepsilon^2 \alpha_2 [(w_{j+1,k} - w_{j-1,k})^2 + \\ + (w_{j,k} - w_{j+1,k})(w_{j,k} - w_{j-1,k})]\} + \\ + \varepsilon^2 [f(w_{j,k} + w_{j,k+1}) + f(w_{j,k} + w_{j,k-1})] = 0\end{aligned}$$

Теперь можно ввести функцию трех переменных $w = w(\zeta, \eta, \tau)$, описывающую в континуальном

пределе нелинейную динамику связанных цепей. При этом предполагается, что модуляции нелинейной моды минимальной длины в поперечном к цепи направлении, как и сами волны в продольном направлении, имеют пространственный масштаб, существенно превышающий расстояние между атомами в цепи и расстояние между соседними цепями.

В результате главное приближение описывается следующим нелинейным уравнением в частных производных:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial \tau_1^2} - \frac{\partial^2 w}{\partial \zeta^2} + 2f(2w) = 0$$

$$(\tau_1 = \varepsilon \tau).$$

В важном частном случае $f(w) = \beta \sin w$ приходим к уравнению sin-Гордона, которое имеет пространственно локализованные решения в форме кинков (рис. 5). Детальное изложение теории солитонов применительно к уравнениям Кортевега–де Фриза, нелинейному уравнению Шредингера и sin-Гордона содержится, например, в монографии [162].

Уравнение для сверхзвуковых солитонов растяжения в полимерной цепи

Гамильтониан полимерной цепи в конформации транс-зигзаг без учета межцепного взаимодействия [6] имеет вид

$$H = \sum \left[\frac{1}{2} M \left(\frac{\partial u_n}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} M \left(\frac{\partial v_n}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} K_2 (\theta_n - \theta_0)^2 \right],$$

где u_n, v_n – перемещения n -й группы CH_2 в направлении цепи и трансверсальном направлении соответственно (рассматривается плоская динамика), θ_n, θ_0 – текущий и начальный валентные углы. Условие жесткости валентных связей в континуальном приближении имеет вид

$$\begin{aligned}\Delta \rho = \rho_0 \sin^2 \frac{\theta_0}{2} u_x - 2 \cos \frac{\theta_0}{2} v + \\ + \frac{1}{2\rho_0} \left(\rho_0 \cos \frac{\theta_0}{2} \sin \frac{\theta_0}{2} u_x + 2 \sin \frac{\theta_0}{2} v \right) + \dots = 0\end{aligned}$$

Здесь ρ_0 – недеформированная длина связи.

Из этого условия следует, что трансверсальное смещение выражается через продольное смещение следующим образом:

$$v = \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \theta_0 / 2}{\cos \theta_0 / 2} \rho_0 u_x - \frac{1}{4} \frac{\sin^2 \theta_0 / 2}{\cos^3 \theta_0 / 2} \rho_0 u_x^2,$$

а изменение валентного угла в главном ангармоническом приближении представляется как нелинейная функция производных продольного смещения

$$\Delta\theta = a_1 u_x + a_2 u_x^2 + a_3 u_{xx} + \dots$$

После подстановки полученного выражения в гамильтониан приходим к уравнению движения

$$-u_{tt} + c_0^{-2} u_{xx} + p_1 u_x u_{xx} + p_2 u_{xxxx} + p_3 u_{xxtt} = 0,$$

где

$$p_1 = 6a_1 a_2 K_2 / M = 12 \sin^4 \frac{\theta_0}{2} K_2 / M \cos^2 \frac{\theta_0}{2}$$

$$p_2 = 2a_1 a_3 K_2 / M =$$

$$= 2 \sin^4 \frac{\theta_0}{2} \left(2 + \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \right) K_2 \rho_0^2 / 6M \cos^2 \frac{\theta_0}{2}$$

$$p_3 = \rho_0^2 \sin^4 \frac{\theta_0}{2} / 4 \cos^2 \frac{\theta_0}{2}$$

Как и в случае простейшей модели полимерной цепи, полученное нелинейное уравнение в частных производных асимптотически сводится к уравнению Кортевега-де Фриза.

Расчет топологических солитонов в полианилинах

Эффективная решеточная потенциальная энергия может быть записана в виде

$$V = \sum_l [V_{1,1} (\sin \psi_l - \sin \psi_{l-1})^2 - V_{2,0} \sin^2 \psi_l + V_{4,0} \sin^4 \psi_l + \text{const}]$$

Соответствующая кинетическая энергия есть

$$H_{kin} = \sum_l \frac{1}{2} I \left[\frac{d\psi_l(t)}{dt} \right]^2$$

В континуальном пределе гамильтониан системы принимает вид

$$H = \int \left\{ \frac{1}{2} I \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left[V_{1,1} \frac{d(\sin \psi)^2}{dx} - V_{2,0} \sin^2 \psi + V_{4,0} \sin^4 \psi + \text{const} \right] \right\} dx,$$

где x – безразмерная пространственная переменная, полученная масштабированием на решеточное расстояние $a = 4.9 \text{ \AA}$.

Значения трех параметров в этом выражении получаются из квантово-механических вычислений [13]: $V_{1,1} \sim 0.2$, $V_{2,0} \sim 2$, $V_{4,0} \sim 1.45$ эВ. Энергетические барьеры, соответствующие торсионным углам 0 и $\pi/2$, равны 0.68 и 0.14 эВ на одно кольцо.

В статическом случае, помимо пренебрежения кинетической энергией, значительное упрощение (переход к полевой ψ теории) достигается после замены переменной $v = \sin \psi$ [13]

$$H = 2V_{1,1} \int \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)^2 + \frac{\lambda}{4} (\sigma^2 - v^2)^2 \right] dx,$$

где $\lambda = 2V_{4,0}/V_{1,1} = 14.5$ и $v^2 = V_{2,0}/2V_{4,0} = 0.69$; при этом $\psi_0 = \arcsin v = 56^\circ$, что согласуется с экспериментальными данными. Континуальному гамильтониану соответствует уравнение равновесия

$$\frac{d^2\sigma}{dx^2} + \lambda \sigma (\sigma^2 - v^2) = 0$$

Рассматриваемая система имеет два основных состояния $\pm v$, а кинк, определяющий переход между ними, может быть представлен в виде $\sigma_1(x) = v \operatorname{th}(x/\xi)$, где характерная протяженность собственно кинка $\xi = \sqrt{2V_{1,1}/V_{2,0}}$. При этом энергия солитона $E_1 = \frac{4v^2}{3} V_{1,1} \lambda^{1/2} v^2 \approx 0.82$ эВ. Солитон второго типа в терминах ψ определяет переход от $\psi = \pi - \psi_0$ до $\psi = \psi_0$ через $\psi = \pi/2$, а в терминах σ – возвращение от $\sigma = v$ к $\sigma = -v$ через $\sigma = 1$ (что есть следствие многозначности функции $\arcsin \sigma$): $\sigma_2(x) = v \operatorname{cth}[(\pm x + x_0)/\xi]$ (знаки \pm перед x соответствуют $x > 0$ и $x < 0$). Энергия этого солитона существенно меньше [13]: $E_2 = \frac{2^{3/2} \lambda^{1/2}}{3} V_{1,1} (2v^3 - 3v^2 + 1) = 0.055$ эВ, однако в силу резкого изменения профиля кинка при $x = 0$ в указанной области нарушаются условия применимости континуального приближения. Поэтому и само решение, и рассчитанная на его основе энергия кинка второго типа нуждаются в уточнении.

Расчет характеристик краевых дислокаций

В случае, когда повороты групп CH_2 отсутствуют и допускаются только их смещения, потен-

циал межцепного взаимодействия упрощается и принимает вид

$$V(1, 2) = a \sum_n (1 - \cos 2\pi f_n),$$

где $f_n = \frac{U_n(1) - U_n(2)}{c_0}$ – относительное изменение осевых смещений при переходе через плоскость скольжения.

Рассмотрим орторомбический кристалл ПЭ с одной краевой дислокацией. Пусть линия дислокации параллельна оси x и проходит через начало координат. В этом случае можно рассматривать плоскую задачу и исследовать поле смещений $U(Y, Z)$. Вдали от ядра дислокации функция U подчиняется линейному уравнению равновесия

$$EU_{ZZ} + GU_{YY} = 0,$$

где $G = a^*(2\pi)^2$, $E = k_2^*(2\pi)^2$.

Условие разрыва при обходе вокруг линии дислокации по замкнутому контуру имеет вид

$$\oint U du = \oint \left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right) \Big|_{Y=0} dY = \mathbf{b}.$$

Здесь $\mathbf{b} = \mathbf{c}_0$ – вектор Бюргерса.

Примем для упрощения, что $a = b$. Тогда можно ввести безразмерные координаты и смещения $u = U/b$, $z = Z/b$, $y = Y/b$. В этих обозначениях при отсутствии внешнего сдвигового напряжения плотность энергии (энергия, приходящаяся на единицу длины линии дислокации) имеет вид

$$H = \frac{Gb^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \cos 2\pi f(z)] dz + \\ + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f'(z) f'(z') Q(z - z') dz dz',$$

где $f(z) = \Delta U(z)/2\pi$, ΔU – разность смещений сверху и снизу от плоскости сдвига, а $Q(z - z') = \frac{\sqrt{EG}}{4\pi} b^2 \ln \frac{R}{|z - z'|}$. Первый член описывает энергию ангармонического взаимодействия цепей вблизи ядра дефекта, где смещения достаточно велики, второй же обусловлен возникновением

во всем кристалле упругого поля смещения, которое имеет вид

$$u = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\xi)}{2} \left(\operatorname{arctg} \frac{\varepsilon y}{z - \xi} \right) d\xi$$

– в полуплоскости $y > 0$

$$u = \frac{1}{2} f(z) - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\xi)}{2} \left(\operatorname{arctg} \frac{\varepsilon y}{z - \xi} \right) d\xi$$

– в полуплоскости $y < 0$.

Здесь $\varepsilon = \sqrt{E/G}$.

Излагаемый ниже подход аналогичен подходу Пайерлса, развитому для среды, близкой к изотропной. Суммируя упругую энергию во всем кристалле (за вычетом энергии ядра), можно получить приведенное выше выражение для функции $Q(z - z')$, имеющей смысл потенциальной энергии взаимодействия дислокаций с единичным вектором Бюргерса, расстояние между которыми равно $|z - z'|$.

Варьируя функционал энергии H по f , приходим к интегральному нелинейному уравнению равновесия. Функция $f(z)$, минимизирующая H при заданных граничных условиях, описывает сдвиг верхней полуплоскости относительно нижней.

Заметим, что функционал H записан для случая, когда внешние сдвиговые поля отсутствуют. Наличие внешнего сдвигового поля существенно изменяет вид гамильтонiana.

Рассмотрим отдельно два случая: сдвиговое напряжение приложено только к плоскости дислокации (сосредоточенный сдвиг) и сдвиговое напряжение приложено равномерно ко всему кристаллу. Очевидно, что в этих случаях кристалл нагружен по-разному, и следует ожидать, что свойства дислокации будут также различаться.

В случае, когда сдвигающее напряжение действует только в плоскости $y = 0$, в выражение для плотности энергии H добавляется дополнительный член $-b^2 \int \tau f(z) dz$, характеризующий работу внешней силы по сдвигу одной половины кристалла относительно другой.

Варьируя $H - b^2 \int \tau f(z) dz$ по f и приравнивая вариацию нулю, получаем уравнение равновесия в виде

$$\frac{G}{2\pi} \sin 2\pi f(z) - \tau - \frac{\sqrt{EG}}{2\pi} \int f(z') \ln \left[\frac{R}{|z - z'|} \right] dz' = 0$$

В случае, когда в плоскости $y = 0$ находится одна дислокация, граничные условия могут быть, например, $f(-\infty) = 0$, $f(+\infty) = 1$.

Для определения f использовался вариационный метод – отыскание оптимизирующей функции в некотором классе функций, обладающих требуемыми свойствами и удовлетворяющих граничным условиям. В данном случае этот класс функций выбран в виде

$$f_1(z) = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctg [\lambda(z - X)] \right\} + \frac{1}{2\pi} \arcsin \frac{2\pi z}{G},$$

где X – положение центра дислокации. После подстановки f в уравнение для H и его дифференцирования по λ и X с последующим приравниванием производных нулю получим для определения обратной ширины дислокации и ее равновесного положения следующие уравнения:

$$\lambda_0(\tau) = 2 \sqrt{\frac{G^2 - (2\pi\tau)^2}{EG}}, \quad \frac{\partial H}{\partial X} = -\tau$$

При ненулевом напряжении сдвига дислокация не имеет равновесного положения и стремится уйти на бесконечность – такой вывод следует из континуальной теории.

В случае равномерно распределенного сдвигающего напряжения весь кристалл равномерно деформируется и дислокация развивается на фоне однородного сдвига. Зависимость H от X получается такой же, как и в предыдущем случае: $\delta H/\delta\lambda = -\tau$, но величина λ на этот раз другая

$$\lambda_0(\tau) = \frac{2}{\sqrt{E}} \sqrt{G^2 - (2\pi\tau)^2}$$

Проанализируем теперь роль дискретности кристаллической решетки при определении свойств дислокации. Как известно, переход к континуальной модели допустим лишь в случае, когда изменение функции на масштабах порядка одного межатомного расстояния достаточно мало, т.е. функция изменяется очень плавно. В этом случае ошибка от замены конечных разностей производными, а дискретной функции – непрерывной будет достаточно мала.

Для дислокации описанного выше типа (краевая с вектором Бюргерса вдоль цепи) критерий корректности континуального приближения дает оценку величины λ . Так как λ^{-1} – ширина области, в которой происходит резкое изменение функции $f(z)$, при выполнении неравенства $\lambda \ll 1$ континуальное приближение полностью оправдано. Учи-

тывая выражение для λ_0 , можно считать, что при $G \ll E$ это условие выполняется.

Для дислокаций с вектором Бюргерса, перпендикулярным оси цепи, как уже упоминалось, могут быть записаны те же уравнения, что и для дислокаций с вектором Бюргерса вдоль оси. Однако в этом случае оба упругих модуля E_\perp и G_\perp связаны уже со взаимодействиями одной природы – межмолекулярными. Поэтому отношение G_\perp/E_\perp не является малым параметром, ширина ядра дислокации близка к единице, следовательно, возникает вопрос о применимости континуальной теории.

Учет дискретности кристаллической решетки привел к возможности расчета предела текучести τ_t . При напряжениях сдвига, меньших τ_t , дислокация в кристалле имеет бесконечно много метастабильных равновесных положений и может двигаться под действием внешнего поля лишь диффузционно, преодолевая барьеры за счет теплового возбуждения. При напряжениях, больших τ_t , дислокация движется по кристаллу свободно.

Для вывода аналитической зависимости предела текучести от характеристики кристалла необходимо в первом слагаемом гамильтониана провести замену интегрирования по z суммированием, используя формулу суммирования Пуассона

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} F(n) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx F(x) \cos(2\pi kx)$$

Если в этой формуле удержать только член с $k = 0$, то получится как раз выражение для потенциала межцепного взаимодействия, соответствующее континуальному приближению. Для учета дискретности следует принять во внимание поправочный член с $k = \pm 1$, вклад же последующих членов оказывается несущественным. При этом в первое слагаемое гамильтониана, описывающее нелинейное взаимодействие атомов вблизи плоскости скольжения, добавляется еще один член вида

$$\delta H = \frac{G'b^2}{\pi} \exp \frac{2\pi}{\lambda} \cos(2\pi X)$$

Дифференцируя гамильтониан по X и приравнивая производную нулю, можно найти все равновесные положения центра дислокации. Такие равновесные положения существуют лишь при напряжениях сдвига, меньших $\tau_t = \frac{2G}{\lambda} \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda}\right)$ (поскольку внешние напряжения малы, нет необходимости делать различие между G и G').

Для анизотропных кристаллов, где $G \ll E, \lambda \ll 1$, предел текучести оказывается настолько мал, что в большинстве случаев можно считать его равным нулю. Так, если $\lambda = 0.1$, то $\tau_t \approx 10^{-20}G$.

Таким образом, в сильно анизотропных кристаллах, какими являются кристаллы полимеров, краевые дислокации передвигаются вдоль цепей совершенно свободно, что означает возможность пластического деформирования кристалла без приложения существенных сдвиговых нагрузок. В то же время для описания реальной пластичности таких кристаллов недостаточно рассматривать поведение свободных дислокаций.

Дислокационные диполи в полимерных кристаллах

Полная энергия диполя [29] есть

$$H = b^2 \left\{ \frac{\sqrt{EG'}}{4\pi} [\ln(\lambda^2(X_0^2 + \varepsilon^2 Y_0^2)) - \cos 2\theta] + 2\tau X_0 + \frac{G'}{\pi\lambda} \right\},$$

где $\varepsilon = \sqrt{E/G}$, $\cos\theta = X_0/\sqrt{X_0^2 + \varepsilon^2 Y_0^2}$, $G' = \sqrt{G^2 - (2\pi\tau)^2}$.

Определим ширину ядра дислокации и равновесные положения центра диполя

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} = \frac{\sqrt{EG}}{2\pi\lambda} - \frac{G'}{\pi\lambda^2} = 0, \quad \lambda = 2\sqrt{\frac{G'}{E}}$$

Дифференцирование по X_0 приводит к следующему уравнению:

$$\frac{\partial H}{\partial X_0} = \frac{\sqrt{EG'}}{2\pi} - \frac{X_0(X_0^2 - \varepsilon^2 Y_0^2)}{(X_0^2 + \varepsilon^2 Y_0^2)^2} - 2\tau = 0$$

При $\tau = 0$ это уравнение имеет три решения: $X_0 = \pm\varepsilon Y_0$ – устойчивые положения равновесия, $X_0 = 0$ – неустойчивое положение равновесия.

Выбор τ определяет равновесные положения диполя при заданном Y_0 , но можно также исследовать поведение τ в зависимости от X_0 . Введя безразмерные переменные $\sigma = 2\pi\tau/G'$, $x = X_0/\varepsilon Y_0$, получим соотношение

$$\sigma = \frac{x(x^2 - 1)}{2(x^2 + 1)^2} \frac{1}{Y_0}$$

Напряжение диссоциации диполя определяется как максимальное значение правой части этой формулы, так как это наибольшее возможное напряжение, при котором диполь еще может находиться в метастабильном положении равновесия. Приравнивая нулю производную правой части по x , можно определить величину x_{kp}

$$x_{kp} = \pm \sqrt{3 \pm 2\sqrt{2}}$$

Отсюда получается зависимость напряжения диссоциации диполя от расстояния между плоскостями скольжения $\sigma \sim \frac{0.125}{Y_0}$.

Следует заметить, что напряжение диссоциации диполя зависит только от расстояния между плоскостями дислокаций и модуля сдвига, но не от модуля Юнга, поэтому оно одинаково для диполей с векторами Бюргерса, направленными параллельно оси цепи и перпендикулярно ей. Однако во втором случае дислокации имеют достаточно высокий ($0.01-0.1$) G барьер Пайерлса, поэтому диссоциация диполей сама по себе не является достаточным условием развития процесса пластической деформации посредством движения таких дислокаций.

Вычисление напряжений в плоскости субмикротрешины

В силу линейности уравнения Лапласа (11) его решение может быть представлено в виде

$$U_3 = u_1 + u_2,$$

где u_1, u_2 – решения уравнения (11) с граничными условиями

$$z = 0 \begin{cases} \sigma_{1z} = -p, & R < \rho' \\ \sigma_{1z} = -p, & \rho' < R < \rho \\ u_1 = 0, & \rho < R \end{cases}$$

$$z \rightarrow \pm\infty, \quad \sigma_{1z} \rightarrow p$$

и

$$z = 0 \begin{cases} \sigma_{2z} = p, & R < \rho' \\ \sigma_{2z} = -p - \sigma_0, & \rho' < R < \rho \\ u_2 = 0, & \rho < R \end{cases}$$

$$z \rightarrow \pm\infty, \quad \sigma_{2z} \rightarrow p$$

соответственно.

Используя закон Гука в форме $\sigma_z = C_{33} \frac{\partial u}{\partial z}$, получаем решение для продольного перемещения $u_1 = pz/C_{33}$.

Для решения краевой задачи для функции $u_2(z, \rho)$ применяется преобразование Ханкеля

$$F(\lambda) = \int_0^\infty f(R) R J_0(\lambda R) dR$$

Применение этого преобразования к уравнению (11) дает

$$\frac{\partial^2 u_2(\lambda)}{\partial z^2} - \lambda^2 u_2(\lambda) = 0$$

Решение данного уравнения, конечное при $z > 0$, записывается следующим образом:

$$u_2(\lambda) = C(\lambda) \exp(-\lambda z)$$

Преобразование граничных условий с учетом полученного для $u_2(\lambda)$ выражения приводит к соотношениям

$$u_2(0) = \int_0^\infty C(\lambda) \lambda J_0(\lambda R) dR = 0, \quad R > \rho$$

$$u_{2z}(0) = \int_0^\infty C(\lambda) \lambda^2 J_0(\lambda R) dR = -f/R, \quad 0 < R < \rho,$$

где

$$f(R) = \begin{cases} p, & 0 < R < \rho' \\ E \\ \frac{p - \sigma_0}{E}, & \rho' < R < \rho \end{cases}$$

Решение системы интегральных уравнений имеет вид

$$C(\lambda) = \frac{1}{(2\lambda)^{1/2} \Gamma(3/2)} \int_0^1 x^{-1/2} J_{1/2}(\lambda x) F(x) dx$$

$$\text{при } F(x) = \frac{d}{dx} \int_0^x f(t) t \sqrt{x^2 - t^2} dt.$$

Из этих формул вытекает решение для профиля структурного дефекта

$$\begin{cases} u_2 = \frac{2}{\pi C_{33}} \left(p \sqrt{\rho^2 - R^2} - \sigma_0 \int_R^\rho \sqrt{\frac{x^2 - \xi^2 \rho^2}{x^2 - R^2}} dx \right), \\ \rho \xi < R < \rho \\ u_2 = \frac{2}{\pi C_{33}} \left(p \sqrt{\rho^2 - R^2} - \sigma_0 \int_{\rho \xi}^\rho \sqrt{\frac{x^2 - \xi^2 \rho^2}{x^2 - R^2}} dx \right), \\ 0 < R < \rho \xi \end{cases}$$

Здесь $\xi = \rho'/\rho$.

Расчет топологических солитонов в ПВДФ

Рассмотрим кристаллические модификации α - и α_p -фаз. Будем характеризовать деформацию кручения углом ϕ , отсчитываемым по оси a кристаллической решетки, а деформацию растяжения–сжатия вдоль оси c – величиной $\chi = 2\pi u/c$, где u – продольное смещение центра масс элементарной ячейки, а c – постоянная решетки вдоль оси c . Потенциал межмолекулярного взаимодействия с учетом геометрии реальной решетки может быть записан в виде

$$V = A(1 - \cos \chi \cos \phi) + D(1 - \cos \chi \cos 2\phi) + B(1 - \cos 4\phi)$$

(A , B и D – постоянные).

Последнее из слагаемых в правой части этого уравнения определяется симметрией кристаллической решетки относительно вращения цепи. Первое слагаемое снимает вырождение в точках $\phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, 2\pi$, но приводит к вырождению состояний ($\phi = 0, \chi = 0$) и ($\phi = \pi, \chi = \pi$), что соответствует вращению цепи на 180° с одновременной трансляцией на половину постоянной решетки, т.е. $c/2$. Однако, так как молекула ПВДФ не обладает плоскостью симметрии, не проходящей через ось c и параллельной плоскости bc , состояния $(0, 0)$ и (π, π) неэквивалентны. Этот факт учитывается наличием второго слагаемого в правой части уравнения.

Критическое поле, приводящее к вырождению состояний $(0, 0)$ и (π, π) и вращению молекулы вокруг оси c , т.е. к поляризации α -фазы, определяется из равенства $V(0, 0) + E_{cr}d = V(\pi, \pi) - E_{cr}d$, где $d = 2D$ – собственный дипольный момент мономерного звена. Подставляя соответствующие значения ϕ и χ в потенциал межмолекулярного взаимодействия, получаем

$$E_{cr} = D/d$$

Таким образом, в присутствии внешнего поля гамильтониан молекулы ПВДФ в длинноволновом пределе (вдоль оси c) может быть записан в виде

$$H = 1/2(I_1\dot{\varphi}_t^2 + \kappa_1\dot{\varphi}_x^2 + I_2\dot{\chi}_t^2 + \kappa_2\dot{\chi}_x^2) + A(1 - \cos\chi\cos\varphi) + D(1 - \cos\chi\cos 2\varphi) + B(1 - \cos 4\varphi) + Ed\cos\varphi,$$

где I_1, I_2 – моменты инерции и κ_1, κ_2 – крутильная и продольная жесткости. Значения κ_1 и κ_2 рассчитываются из силовых постоянных молекулы в TG^+TG^- -конформации, а постоянные A, B и D могут быть определены из спектроскопических данных. Однако, обратим внимание на соотношение для E_c , связывающее критическое внешнее поле и постоянную потенциала D . Зная величину критического поля ($E_c = 150$ МВ/м) и дипольный момент d , определим значение D . Тогда из дисперсионного соотношения, соответствующего линеаризованному гамильтониану H_{lin}

$$\begin{aligned} I_1\omega_r^2 - \kappa_1 k^2 - (A + 4D + 16B) &= 0 \\ I_2\omega_1^2 - \kappa_2 k^2 - (A + D) &= 0, \end{aligned}$$

можно рассчитать величины A и B (ω_r и ω_1 – частоты крутильных и продольных колебаний, соответствующие волновому числу k).

Уравнения движения, соответствующие выписанному гамильтониану, представляют собой систему связанных уравнений sin-Гордона

$$\begin{aligned} I_1\ddot{\varphi}_t - \kappa_1\ddot{\varphi}_{xx} + (A\cos\chi - Ed)\sin\varphi + \\ + 2D\cos\chi\sin 2\varphi + 4B\sin 4\varphi &= 0 \\ I_2\ddot{\chi}_t - \kappa_2\ddot{\chi}_{xx} + (A\cos\chi + D\cos 2\varphi)\sin\chi &= 0 \end{aligned}$$

Точные решения этой системы неизвестны, однако при значении внешнего поля, равном E_c , можно построить приближенное решение, описывающее переход между вырожденными состояниями $(0, 0)$ и (π, π) . Такое решение имеет вид двух связанных кинков (по переменным φ и χ), причем продольная деформация оказывается гораздо более протяженной, нежели деформация кручения, что связано с большей величиной жесткости κ_2 . Учитывая большую протяженность деформации сжатия, можно решать первое из уравнений приведенной системы при $\chi = \chi_0$. В этом случае в правой части остаются только два слагаемых, про-

порциональные $\sin 2\varphi$ и $\sin 4\varphi$, причем $Ed = D$. Решение имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi(x, t) &= \\ &= 4\arctg\left\{(1 + 4\alpha\beta)^{1/2}\operatorname{sh}^{-1}\left[\left(\frac{1 + 4\alpha\beta}{\alpha}\right)^{1/2}\frac{x - vt}{L}\right]\right\}, \\ \text{где } L &= \left(\frac{\kappa_1 - I_1 v^2}{D_4}\right)^{1/2}, v - \text{скорость кинка}. \end{aligned}$$

Решение второго из уравнений системы получается сшивкой двух решений, соответствующих значениям $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi$:

$$\begin{aligned} \chi(x, t) &= \\ &= \begin{cases} 4\arctg\{\Delta_1 \exp[-v_1(x - vt)]\}, & x - Vt > 0 \\ \pi - 4\arctg\{\Delta_2 \exp[-v_2(x - vt)]\}, & x - Vt < 0, \end{cases} \\ \text{где } v_1 &= \left[\frac{(\alpha + 1)D}{\kappa_2 - I_2 v^2}\right]^{1/2}, \Delta_1 = \left(\frac{\alpha - 1}{2\alpha}\right)^{1/2} - \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}\right)^{1/2} \\ v_2 &= \left[\frac{(\alpha - 1)D}{\kappa_2 - I_2 v^2}\right]^{1/2}, \Delta_2 = \left(\frac{\alpha - 1}{2\alpha}\right)^{1/2} - \left(\frac{\alpha + 1}{\alpha - 1}\right)^{1/2} \end{aligned}$$

В этих уравнениях $\alpha = A/D$, $\beta = B/D$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ньюэлл А. Солитоны в математике и физике. М.: Мир, 1989.
- Скотт Э. Волны в активных и нелинейных средах в приложении к электронике. М.: Радио, 1977. С. 215.
- Маневич Л.И. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 1. С. 8693.
- Маневич Л.И., Пахомова Н.Л., Смирнов В.В., Ряпусов О.В. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 4. С. 552.
- Маневич Л.И., Ряпусов С.И. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. С. 1554.
- Manevitch L.I., Savin A.V. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 4713.
- Sumpter B.G., Noid D.W., Liang G.L., Wunderlich B. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 116. P. 116.
- Zhang F. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 6077.
- Савин А.В., Маневич Л.И., Христиансен П.Л., Золотарюк А.В. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 3. С. 255.
- Gendelman O.V., Manevitch L.I. // Macromolec. Theory and Simul. 1998. V. 7. № 6. P. 579, 591.
- Гендельман О.В., Купоросов К.Е., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 1354.

12. Savin A.V., Manevitch L.I. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 2. P. 7065.
13. MacKensi R., Ginder J.M., Epstein A.J. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 5. P. 2362.
14. Balabaev N.K., Gendelman O.V., Manevitch L.I. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. 036702.
15. Савин А.В., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 931.
16. Savin A.V., Manevitch L.I. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 11386.
17. Маневич Л.И., Гинзбург В.В., Рывкина Н.Г. // Механика композитных материалов. 1991. № 2. С. 249.
18. Зубова Е.А., Балабаев Н.К., Маневич Л.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1999. Т. 115. С. 1063.
19. Зубова Е.А., Балабаев Н.К., Маневич Л.И., Цыгуров А.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2000. Т. 118. С. 592.
20. Раджараман Р. Солитоны и инстантоны в квантовой теории поля. М.: Мир, 1985.
21. Bazeia D., Ventura E. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 303. P. 341.
22. Savin A.V., Manevitch L.I. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. 224303.
23. Zhang F., Collins M.A. // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. P. 5804.
24. Маневич Л.И., Савин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 788.
25. Гинзбург В.В., Маневич Л.И. // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2414.
26. Frank F.C. // Disc. Faraday Soc. 1949. V. 5. № 1. P. 48.
27. Nabarro F.R.N. Theory of Crystal Dislocations. London: Oxford Univ. Press, 1967.
28. Kossevich A.M. The crystal lattice: phonons, solitons, dislocations. Berlin: Wiley-VCH, 1999.
29. Гинзбург В.В., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 91.
30. Маневич Л.И., Павленко А.В., Коблик С.Г. Асимптотический метод в теории упругости ортотропного тела. Киев: Наукова думка, 1981.
31. Гинзбург В.В., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 98.
32. Ginzburg V.V., Manevitch L.I. // Int. J. of Fracture. 1993. V. 64. P. 93.
33. Ферми Э., Паста Дж., Улам С. Избранные труды. М.: Наука, 1977. Т. 2. С. 643.
34. Krumhansl J.A., Schrieffer R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 9. P. 3535.
35. Manevitch L.I., Smirnov V.V. // Phys. Lett. A. 1992. V. 165. P. 459.
36. Manevitch L.I., Smirnov V.V. // J. Phys. Cond. Matter. 1995. V. 6. P. 255.
37. Маневич Л.И., Смирнов В.В. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1269.
38. Маневич Л.И., Савин А.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 107. С. 1269.
39. Маневич Л.И., Савин А.В., Смирнов В.В., Волков С.Н. // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164. № 9. С. 937.
40. Manevitch L.I., Smirnov V.V. // Chem. Rev. 1998. V. 23. II. P. 1.
41. Адирович Э.И. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. № 1. С. 117.
42. Flytzanis C. // Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymer Materials. ACS Symp. Ser. 1983. V. 233. P. 167.
43. Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.-P. // Rev. Modern Physics. 1988. V. 60. № 3. P. 781.
44. Scott A.C. Dynamical Problems in Soliton System. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. P. 224.
45. Havriliak S.J.jr., Havriliak S.J. Handbook of Polymer Properties. New York: AIP Press, 1996.
46. Havriliak S.J.jr., Havriliak S.J. Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials. New York: Hanser, 1996.
47. Kubo R. // J. Phys. Soc. Jpn. 1957. V. 12. P. 570.
48. Jonscher A.K. Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.
49. Havriliak S.jr., Havriliak S.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 1887.
50. Sayre J.A., Swanson S.R., Boyd R.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 1739.
51. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. P. 323, 1123.
52. Mansfield M.S. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 69. P. 383.
53. Skinner J.L., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 4015, 4022.
54. Syi J.-L., Mansfield M.L. // Polymer. 1988. V. 29. P. 987.
55. Manevitch L.I., Ryvkina N.G. In Mechanical Modelling of New Electromagnetic Materials. Amsterdam; New York; Toronto: Elsevier, 1990.
56. Skinner J.L., Park Y.H. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1735.
57. Wahlstrand K.J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 5247, 5259.
58. Wahlstrand K.J. // Polymer. 1988. V. 29. P. 256, 263.

59. Currie J.F., Krumhansl J.A., Bishop A.R., Trullinger S.E. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 477.
60. Sahni P.S., Mazenko G.F. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 4674.
61. Wada Y., Ishiuchi H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1981. V. 51. P. 1372.
62. Marchesoni F., Willis C.R. // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. P. 4559.
63. Marchesoni F., Willis C.R. // Europhys. Lett. 1990. V. 12. P. 491.
64. Chung S.G. // Int. J. of Modern Phys. B. 1994. V. 8. P. 2447.
65. Ruble G.C., Suter H.W. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1546.
66. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
67. Тода М. Теория нелинейных решеток. М.: Мир, 1984.
68. Bonetto F., Lebowitz J.L., Rey-Bellet L. // Mathematical Physics. 2000. London, 2000. P. 128.
69. Lepri S., Livi R., Politi A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 10. P. 1896.
70. Jackson E.S., Mistriobis A.D. // J. Phys. Cond. Matt. 1989. V. 1. № 7. P. 1223.
71. Nishizuchi N., Sakuma T. // J. Phys. Cond. Matt. 1990. V. 2. № 12. P. 7575.
72. Гендельман О.В., Маневич Л.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1992. Т. 102. № 2. С. 511.
73. Lepri S., Livi R., Politi A. // Europhys Lett. 1998. V. 43. № 3. P. 273.
74. Prosen T., Campbell D. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 13. P. 2857.
75. Lic B., Zhao H., Hu B. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 1. P. 63.
76. Gendelman O.V., Savin A.V. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 11. P. 2144.
77. Giardina C., Livi R., Politi A., Vassabli M. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 10. P. 2144.
78. Hu B., Lic B., Zhao H. // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. P. 2992.
79. Mugishima T., Kogure Y. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1988. V. 57. № 6. P. 2069.
80. Баур Г., Вундерлих Б. Теплоемкость полимерных кристаллов. М.: Мир, 1972.
81. Гендельман О.В., Купоросов К.Е., Маневич Л.И. Полимеры 2000. М.: ИХФ РАН, 2000. Т. 2. С. 202.
82. Lin L., Argon A.S. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 294.
83. Балабаев Н.К. // Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. С. 258.
84. Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 24.
85. Мусиенко А.И., Балабаев Н.К., Маневич Л.И. // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 6. С. 782.
86. Bullough R., Tewary V.K. Dislocations in Solids / Ed. by Nabarro F.R.N. Amsterdam: North-Holland, 1979. V. 2. P. 1.
87. Foreman A.J., Jawson M.A., Wood J.K. // Proc. Phys. Soc. London. A. 1951. V. 64. № 374. P. 156.
88. Альшиц В.И., Инденбом В.Л. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 115. № 1. С. 3.
89. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972.
90. Мусиенко А.И. Неопубликованные результаты.
91. Peterson J.M. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 4920.
92. Bacon D.J., Tharmalingam K.J. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 884.
93. Strobl G.R., Ewen B., Fischer E.W., Piesczek W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 5257.
94. Schwickert H., Strobl G.R., Kimmig M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 2800.
95. Naghizadeh J. // Advances in Chem. Phys. 1986. V. 65. P. 45.
96. McCullough R.L. // J. Macromolec. Sci. B. 1974. V. 9. № 1. P. 97.
97. Del Zoppo M., Zerbi G. // Polymer. 1992. V. 33. № 22. P. 4667.
98. Kimmig M., Strobl G., Stühn B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2481.
99. Grossmann H.P., Pechhold W.R. // Colloid. Polym. Sci. 1986. V. 264. P. 415.
100. Ginzburg V.V., Manevitch L.I. // Colloid. Polym. Sci. 1991. V. 269. P. 867.
101. Гинзбург В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2351.
102. Savin A.V., Manevitch L.I. // Phys. Rev. E. (в печати).
103. Holt D.B., Farmer B.L. // Polymer. 1999. V. 40. P. 4667.
104. Berezinskii V.L. // Sov. Phys. JETP. 1970. V. 32. P. 493.
105. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. // J. Phys. C. 1973. V. 6. P. 1181.
106. Halperin B.I. // Physics of defects. Les Houches, session XXXV. Amsterdam: North-Holland, 1981. P. 813.
107. Strandburg K.J. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. № 1. P. 161.
108. Copeland E., Haws D., Holbraad S., Rivers R. // Physica A. 1991. V. 179. № 3. P. 507.

109. *Balabaev N.K., Gendelman O.V., Manevitch L.I.* // *Macromol. Symp.* 1996. V. 106. P. 31.
110. *Physical Properties of Polymers. Handbook / Ed. by Mark J.E.* New York: AIP Press, 1996.
111. *Лущекин Г.А. Полимерные электреты.* М.: Химия, 1984.
112. *Takahasi Y., Matsubare Y., Tadakoro H.* // *Macromolecules.* 1982. V. 15. P. 334.
113. *Bachmann M., Gordon W.L., Weinhold S., Lando J.B.* // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. P. 5095.
114. *Dvey-Aharon H., Taylor P.L., Hopfinger A.J.* // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 50. P. 5184.
115. *Dvey-Aharon H., Sluchin T.J., Taylor P.L.* // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. P. 3700.
116. *Регель В.Р., Слуцкер В.Р., Томашевский Е.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел.* М.: Наука, 1974.
117. *Мелкер А.И., Михайлин А.И.* // *Физика твердого тела.* 1984. Т. 26. № 4. С. 1236.
118. *Manevitch L.I., Zarkhin L.S., Enikolopian N.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 39. P. 2245.
119. *Zarkhin L.S., Manevitch L.I., Enikolopian N.S.* // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1989. V. 26. P. 431.
120. *Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И.* // *Успехи химии.* 1989. Т. 58. № 4. С. 644.
121. *Collins M.A.* // *Adv. Chem. Phys.* 1983. V. 53. P. 225.
122. *Rolfe T.J., Rice S.A., Dancz J.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 1. P. 26.
123. *Toda M.* // *Phys. Lett. C.* 1975. V. 18. № 1. P. 1.
124. *Жуков В.С.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1983. Т. 38. № 11. С. 523.
125. *Ratner M.A., Gerber R.B.* // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 1. P. 20.
126. *Зенгер В. Принцип структурной организации нуклеиновых кислот.* М.: Мир, 1987.
127. *Иванов В.И.* // *Молек. биология.* 1983. Т. 17. № 3. С. 616.
128. *Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики.* М.: Наука, 1977.
129. *Гольданский В.И., Крупянский Ю.В., Фролов Е.Н.* // *Молек. биология.* 1983. Т. 17. № 3. С. 532.
130. *Волков С.Н.* // *Докл. АН УССР. А.* 1988. № 8. С. 48.
131. *Волков С.Н.* // *Молек. биология.* 1992. Т. 26. № 4. С. 835.
132. *Volkov S.N., Kosevich A.M.* // *J. Biomol. Struct. Dynamics.* 1991. V. 8. № 5. P. 1069.
133. *Volkov S.N.* // *Theor. Biol.* 1990. V. 143. № 4. P. 485.
134. *Волков С.Н.* // *Биополимеры и клетка.* 1990. Т. 6. № 4. С. 21.
135. *Волков С.Н.* // *Нелинейная динамика макромолекул типа ДНК.* Препринт ИТФ-89-87Р. Киев, 1990.
136. *Yakushevich L.V. Nonlinear Physics of DNA.* New York: Wiley, 1998.
137. *Семенов Н.Н.* // *Химия и технология полимеров.* 1960. № 7/8. С. 196.
138. *Королев Г.В., Березин М.П. Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Механизмы ассоциативных процессов и методика их исследования с помощью спин-зонда.* Препринт ИХФ РАН, Черноголовка, 1994.
139. *Kaiser J., Wegner G., Fisher E.W.* // *Isr. J. Chem.* 1972. V. 10. № 1. P. 157.
140. *Leyer R.J., Wegner G., Wetting W.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1978. V. 82. № 2. P. 697.
141. *Schermann W., Wegner G., Williams J.O., Thomas J.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1975. V. 13. № 3. P. 753.
142. *Dudley M., Sherwood J.M., Ando D.J., Bloor D.* // *Polydiacetylenes.* Dordrecht, Netherlands: Martinus Nijhoff, 1985. P. 87.
143. *Bauman R.H., Yee K.C.* // *Macromol. Revs.* 1978. V. 13. № 1. P. 219.
144. *Enkelman R.H.* // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 63. № 1. P. 91.
145. *Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А., Маневич Л.И., Смирнов В.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 10. С. 114.
146. *Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 4. С. 676.
147. *Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф.* // *Метод молекулярной динамики в физической химии.* М.: Наука, 1996. С. 280.
148. *Reneker D.H., Mazur J.* // *Polymer.* 1988. V. 29. P. 3.
149. *Маневич Л.И., Рывкина Н.Г.* // *Хим. физика.* 1988. Т. 7. № 12. С. 1620.
150. *Manevitch L.I., Ryvkina N.G.* // *Prop. Colloid and Polym. Sci.* 1989. V. 80. P. 78.
151. *Маневич Л.И., Рывкина Н.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 3. С. 548.
152. *Manevitch L.I., Ryvkina N.G.* In *Nonlinear World.* London; Singapore: World Scientific, 1990. V. 2. P. 1242.
153. *Williams D.R.M., Warner M.* // *J. Phys. France.* 1990. V. 51. № 4. P. 317.

154. *Де Женн П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
155. *Rostiashvili V.G.* // *Physica A*. 1992. V. 182. P. 557.
156. *De Gennes P.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. № 9.
157. *Mitlin V.S., Manevitch L.I.* // *J. Polym. Sci.* 1990. V. 28. P. 1.
158. *Ginzburg V.V., Gendelman O.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 22. P. 5073.
159. *Manevitch L.I.* // *Mathematical Models of Non-Linear Excitations, Transfer, Dynamics, and Control in Condensed Systems and Other Media*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. P. 269.
160. *Manevitch L.I.* // *Proc. 5 Conf. on Dynamical Systems Theory and Application*. Lodz, 1999. P. 23.
161. *Косевич А.М., Ковалев А.С.* Введение в нелинейную физическую механику. Киев: Наукова думка, 1989.
162. *Захаров В.Е., Манаков С.В., Новиков С.П., Питалевский Л.П.* Теория солитонов. Метод обратной задачи. М.: Наука, 1980.

Solitons in Polymer Physics

L. I. Manevich

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—A large number of nonlinear physicochemical processes in polymers were considered within the framework of the unified approach based on the analysis of the soliton-type localized excitations. The role of such excitations in essentially nonlinear systems is similar to that of harmonic oscillations and waves in linear physical models. From the point of view of energy transfer, solitons are considerably more efficient than linear excitations (wave packets) consisting of harmonic waves. In addition, their role is unique, because they allow one to propose an adequate microscopic description of structural defects and their mobility in solids and of structural transitions and chemical reactions proceeding in solids. In particular, this is true for polymer systems, where the role of anharmonicity is especially substantial because of a pronounced hierarchy of interactions, anisotropy, and flexibility of macromolecular chains. The main content of the paper is preceded by a brief description of the history of the evolution of the notion of a soliton and the physical effects caused by solitons. Next, the main types of the soliton-type localized excitations typical to polymer systems are considered. Next, the role of such excitations in various physical processes is discussed. In each case, the available experimental data are presented and their probable interpretation in view of the presented results on solitons in polymer systems is given. Some of the actual problems in the field are formulated.