

УДК 541.64:539.2

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИТЕФТОРЭТИЛЕНЕ¹

© 2001 г. А. В. Савин

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

Поступила в редакцию 04.07.2000 г.
Принята в печать 20.03.2001 г.

Численно решена задача о существовании и устойчивости топологических солитонов в полимерной макромолекуле в форме трехмерной спирали. На примере ПТФЭ в рамках модели, учитывающей деформации валентных связей, торсионных и валентных углов, а также взаимодействия соседних цепей, показано существование четырех типов локальных топологических дефектов. Один из дефектов обладает солитонной динамикой, он может двигаться вдоль цепи как единственная волна. Этот солитон имеет дозвуковой интервал скоростей. Остальные дефекты пинингованы, их движение носит характер термически активированных случайных прыжков. Существование четырех типов топологических солитонов обусловлено спиральностью цепи. Проведенное моделирование динамики солитонов показало их устойчивость к тепловым колебаниям макромолекулы.

ВВЕДЕНИЕ

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

Между тем теоретический анализ самих солитонных возбуждений с учетом реальной структуры образующих кристалл макромолекул представляет значительные трудности, обусловленные нелинейностью уравнений динамики в сочетании с многокомпонентностью системы. По этой причине обычно рассматривали схематические модели полимерных цепей, допускающие сведение к однокомпонентной системе. Отмеченные трудности были успешно преодолены при анализе изолированной полимерной цепи [8, 9] благодаря использо-

ванию численно-вариационного метода нахождения солитонных решений [10, 11]. В работах [12–14] этот метод был использован для исследования топологических солитонов в кристаллическом ПЭ. В рамках реалистической модели, учитывающей как деформации валентных связей, валентных и торсионных углов, так и межмолекулярное взаимодействие соседних цепей, были найдены три типа топологических солитонов, описывающих локальные топологические дефекты в кристалле ПЭ (растяжение или сжатие зигзага одной макромолекулярной цепи на один период решетки, растяжение или сжатие на половину периода решетки и перекручивание зигзага на 180°, чистое перекручивание зигзага на 360°).

К настоящему времени ПЭ наиболее полно изучен в классе макромолекул, повторяющееся звено которых состоит из одного атома. Основным состоянием молекулы является плоская зигзагообразная конформация цепи (спираль с символом 1 * 2/1). Двумерность зигзага цепи приводит к существенным особенностям ее динамики, но для большинства макромолекул данного класса основным состоянием является не плоский зигзаг, а трехмерная спираль. Поэтому интересно изучить топологические солитоны в кристаллическом полимере, макромолекула которого в основном состоянии имеет форму трехмерной спи-

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

E-mail: asavin@center.chph.ras.ru (Савин Александр Васильевич).

рали. ПТФЭ – самый простой пример такого полимера.

Молекула ПТФЭ является аналогом ПЭ. В основном состоянии она имеет форму трехмерной спирали с символом 1 * 13/6. Нелинейная динамика изолированной молекулы ПТФЭ была изучена в работах [15, 16], где было показано, что спиральность цепи приводит к существованию нового типа акустического солитона – уединенной волны кручения макромолекулы. Цель настоящей работы – изучение на примере ПТФЭ динамики топологических солитонов в спиральной полимерной макромолекуле. Будет показано существование в спиральной макромолекуле четырех типов топологических дефектов, один из которых обладает солитонной динамикой.

МОДЕЛЬ

При температурах $T < 19^\circ\text{C}$ молекула ПТФЭ в кристалле имеет форму спирали 13/6, т.е. на шесть ее оборотов приходится 13 групп CF_2 . Периоды кристаллической решетки $a = b = 5.59 \text{ \AA}$, $c = 16.88 \text{ \AA}$ [17]. Спираль имеет угловой шаг $\Delta\phi = 12\pi/13 = 166.15^\circ$ и продольный шаг $\Delta z = c/13 = 1.298 \text{ \AA}$.

Радиус спирали по атомам углерода ρ_C и по атомам фтора ρ_F можно определить из значений длины валентных связей CC , CF и валентного угла FCF :

$$\rho_C = [(\rho_{\text{CC}}^2 - \Delta z^2)/2(1 - \cos\Delta\phi)]^{1/2} \quad (1)$$

$$\rho_F = [\rho_C^2 + 2\rho_C\rho_{\text{CF}}\cos(\alpha_{\text{FCF}}/2) + \rho_{\text{CF}}^2]^{1/2} \quad (2)$$

Согласно работе [18] длина валентных связей $\rho_{\text{CC}} = 1.54 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{CF}} = 1.34 \text{ \AA}$, валентный угол $\alpha_{\text{FCF}} = 104.8^\circ$. Тогда из уравнений (1), (2) имеем значения $\rho_C = 0.417 \text{ \AA}$, $\rho_F = 1.628 \text{ \AA}$.

В положении равновесия n -й атом углерода C_n имеет радиус-вектор

$$\mathbf{R}_{C_n} = (\rho_C \cos(n\Delta\phi), \rho_C \sin(n\Delta\phi), n\Delta z),$$

а первый и второй n -ые атомы фтора F_n^\pm – радиусы-векторы

$$\mathbf{R}_{F_n^\pm} = (\rho_F \cos(n\Delta\phi \pm \beta), \rho_F \sin(n\Delta\phi \pm \beta), n\Delta z),$$

где угол $\beta = \arcsin(\rho_{\text{CF}} \sin(\alpha_{\text{FCF}}/2)/\rho_F) = 40.69^\circ$. Таким образом, молекула ПТФЭ описывается как три (одна по атомам углерода C_n и две по атомам фтора F_n^\pm) левые спирали.

Каждая макромолекула в кристалле окружена шестью соседними молекулами (рис. 1). Рассмотрим взаимодействие этих цепей. Четыре ближайшие молекулярные цепи являются правыми спиральными с радиус-векторами

$$\mathbf{R}_{C_n} = \left(\pm \frac{a'}{2} + \rho_C \cos(\phi_0 - n\Delta\phi), \right.$$

$$\left. \pm \frac{b'}{2} + \rho_C \sin(\phi_0 - n\Delta\phi), \right.$$

$$z_0 + n\Delta z \Bigg),$$

$$\mathbf{R}_{F_n^\pm} = \left(\pm \frac{a'}{2} + \rho_F \cos(\phi_0 - n\Delta\phi \pm \beta), \right.$$

$$\left. \pm \frac{b'}{2} + \rho_F \sin(\phi_0 - n\Delta\phi \pm \beta), \right.$$

$$z_0 + n\Delta z \Bigg)$$

(ϕ_0 и z_0 – относительный угловой и продольный сдвиг спиралей). Две другие ближайшие спирали получаются из исходной сдвигом по оси Y на $\pm b'$.

Рассчитаем элементарную ячейку кристалла. Для этого минимизируем энергию невалентного взаимодействия спиралей по четырем параметрам a' , b' , ϕ_0 и z_0 . Парные потенциалы взаимодействия атомов соседних цепей (CC , CF , FF) заимствованы из работы [18]. Тогда получим $a' = 9.41 \text{ \AA}$, $b' = 5.72 \text{ \AA}$, $\phi_0 = -110.77^\circ$, $z_0 = 1.95 \text{ \AA}$. Взаимное расположение спиралей представлено на рис. 1. В дальнейшем при моделировании динамики молекулярной цепи шесть ближайших цепей будем считать неподвижными. Они будут образовывать для рассматриваемой молекулярной цепи неподвижную подложку.

Воспользуемся приближением “объединенных атомов”. Будем рассматривать звено цепи макромолекулы ПТФЭ CF_2 как единую частицу с массой $M = 50m_p$ (m_p – масса протона). Тогда в положении равновесия n -тое звено цепи задается радиус-вектором

$$\mathbf{R} = (R_0 \cos(n\Delta\phi), R_0 \sin(n\Delta\phi), n\Delta z),$$

где $R_0 = \rho_C$ – радиус спирали.

В положении равновесия валентный угол $\angle \text{CCC}$ имеет значение

$$\theta_0 = \arccos[-(\mathbf{e}_{n-1}, \mathbf{e}_n)/\rho_0^2]$$

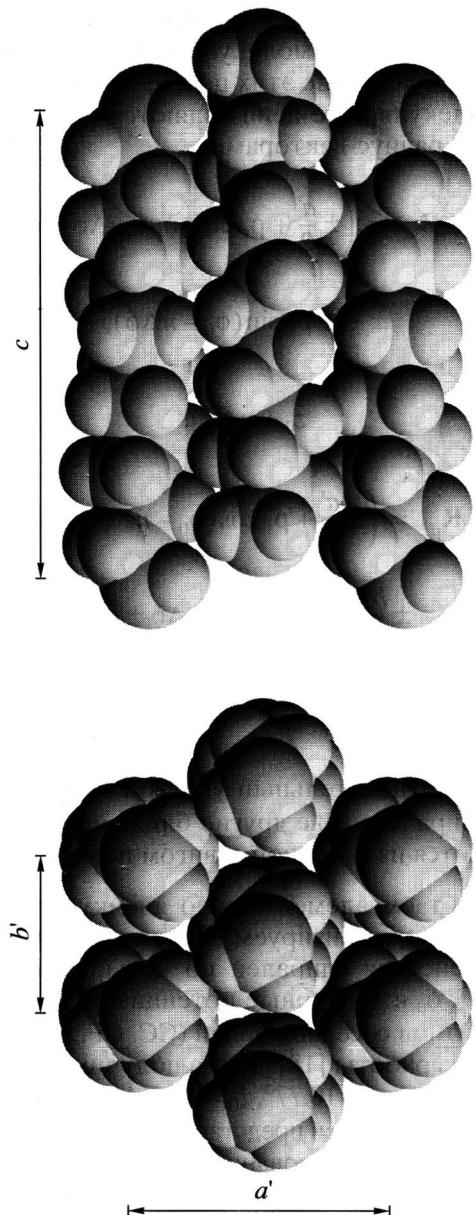


Рис. 1. Расположение спиральной молекулярной цепи и ее шести соседей в кристаллическом ПТФЭ. Пояснения в тексте.

Здесь вектор $\mathbf{e}_n = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n$ задает направление n -й валентной связи, а $\rho_0 = \rho_{CC}$ – равновесная длина связи. После элементарных преобразований получим, что

$$\theta_0 = \pi - \arccos \{ [4R_0^2 \sin^2(\Delta\phi/2) \cos \Delta\phi + \Delta z^2] / \rho_0^2 \} = 116.30^\circ$$

Равновесное значение n -го двугранного (торсионного) угла

$$\begin{aligned} \eta_n &= \arccos[(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n) / |\mathbf{v}_{n-1}| |\mathbf{v}_n|] = \\ &= \eta_0 = \arccos \left(\frac{h^2 \cos \Delta\phi + \sin^2 \Delta\phi}{h^2 + \sin^2 \Delta\phi} \right), \end{aligned}$$

где $\mathbf{v}_n = [\mathbf{e}_n, \mathbf{e}_{n+1}]$ – векторное произведение векторов $\mathbf{e}_n, \mathbf{e}_{n+1}$, $h = \Delta z / R_0$ – безразмерный продольный шаг спирали. В дальнейшем мы будем использовать угол вращения вокруг n -й связи $\delta_n = \pi - \eta_n$ (η_n – n -й двугранный угол). В равновесном положении угол вращения

$$\delta_0 = \pi - \eta_0 = 16.32^\circ$$

Пусть x_n, y_n, z_n – координаты n -го узла спирали. Переходим от декартовой системы координат к цилиндрической:

$$\begin{aligned} x_n &= (R_0 + r_n) \cos(n\Delta\phi + \varphi_n) \\ y_n &= (R_0 + r_n) \sin(n\Delta\phi + \varphi_n) \\ z_n &= n\Delta z + h_n \end{aligned}$$

(r_n – радиальное, φ_n – угловое, h_n – продольное смещение n -го узла цепи из своего положения равновесия). Тогда гамильтониан цепи будет иметь вид

$$H = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} M [\dot{r}_n^2 + \dot{\varphi}_n^2 (R_0 + r_n)^2 + \dot{h}_n^2] + \right. \\ \left. + V(\rho_n) + U(\theta_n) + W(\delta_n) + S(r_n, u_n, v_n) \right\} \quad (3)$$

Здесь точка обозначает производную по времени t , ρ_n – длина n -й валентной связи, θ_n – n -й валентный угол, а δ_n – n -й угол вращения.

Потенциал валентной связи

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

где длина n -й связи

$$\rho_n = [a_{n,1} + b_n^2]^{1/2}$$

Здесь

$$\begin{aligned} a_{n,1} &= d_n^2 + d_{n+1}^2 - 2d_n d_{n+1} c_{n,1} \\ b_n &= \Delta z + h_{n+1} - h_n \\ d_n &= R_0 + r_n \\ c_{n,1} &= \cos(\Delta\phi + \varphi_{n+1} - \varphi_n) \end{aligned}$$

Согласно работе [19], энергия валентной связи $D_0 = 334.72$ кДж/моль, параметр $\alpha = 1.91$ Å.

Энергия деформации валентного угла

$$U(\theta_n) = \frac{1}{2} K_\theta [\cos(\theta_n) - \cos(\theta_0)]^2,$$

где значение n -го валентного угла

$$\theta_n = \arccos[-(a_{n,2} + b_{n-1}b_n)/\rho_{n-1}\rho_n]$$

Здесь

$$a_{n,2} = d_{n-1}d_nc_{n-1,1} + d_nd_{n+1}c_{n,1} - d_n^2 - d_{n-1}d_{n+1}c_{n,2}$$

$$c_{n,2} = \cos(2\Delta\phi + \varphi_{n+1} - \varphi_{n-1})$$

Воспользуемся значением $K_\theta = 529$ кДж/моль [20].

Потенциал внутреннего вращения $W(\delta_n)$ характеризует торможение звеньев цепи при вращении вокруг n -й валентной связи. Величина n -го угла вращения

$$\delta_n = \arccos[-(b_nb_{n+1}a_{n,2} + b_{n-1}b_na_{n+1,2} - b_n^2a_{n,4} - b_{n-1}b_{n+1}a_{n,1} + a_{n,3}a_{n+1,3})/\sqrt{\beta_n\beta_{n+1}}],$$

где

$$a_{n,3} = d_{n-1}d_ns_{n-1,1} + d_nd_{n+1}s_{n,1} - d_{n-1}d_{n+1}s_{n,2}$$

$$a_{n,4} = d_nd_{n+2}c_{n+1,2} - d_nd_{n+1}c_{n,1} - d_{n-1}d_{n+2}c_{n,3} + d_{n-1}d_{n+1}c_{n,2}$$

$$s_{n,1} = \sin(\Delta\phi + \varphi_{n+1} - \varphi_n)$$

$$s_{n,2} = \sin(2\Delta\phi + \varphi_{n+1} - \varphi_{n-1})$$

$$c_{n,3} = \cos(3\Delta\phi + \varphi_{n+2} - \varphi_{n-1})$$

$$\beta_n = a_{n-1,1}b_n^2 + a_{n,1}b_{n-1}^2 - 2a_{n,2}b_{n-1}b_n + a_{n,3}^2$$

Вид потенциала вращения для макромолекулы ПТФЭ показан на рис. 2. ПТФЭ имеет четыре поворотных изомера на каждую связь С–С. Два из них [*транс*(+) и *транс*(–)] обладают одинаковой минимальной энергией [$\delta_1 = \delta_0$, $\delta_2 = 2\pi - \delta_0$, $W(\delta_1) = W(\delta_2) = 0$], два других [*гош*(+) и *гош*(–)] имеют более высокую энергию [$\delta_3 \approx 2\pi/3$, $\delta_4 \approx 4\pi/3$, $W(\delta_3) = W(\delta_4) > 0$].

Потенциал вращения характеризуется четырьмя значениями: высотой потенциальных барьеров между *транс*-конформациями $\epsilon_0 = W(0)$, между *транс*- и *гош*-конформациями $\epsilon_1 = W(\pi/3)$, уровнем энергии *гош*-конформации $\epsilon_2 = W(2\pi/3)$ и высотой барьера между *гош*-конформациями $\epsilon_3 = W(\pi)$. Согласно работе [17], $\epsilon_0 = 1.674$ кДж/моль, $\epsilon_1 = 18.42$ кДж/моль, $\epsilon_2 = 4.186$ кДж/моль, $\epsilon_3 = 23.02$ кДж/моль.

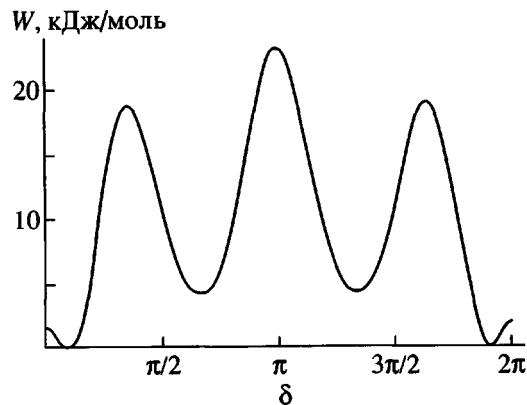


Рис. 2. Вид потенциала вращения $W(\delta)$ для макромолекулы ПТФЭ.

Для численного моделирования динамики потенциал вращения удобно задать формулой

$$W(\delta) = [C_1Z_\alpha(\delta) + C_2Z_\beta(\delta) - C_3]^2, \quad (4)$$

где однопараметрические функции

$$Z_\alpha(\delta) = \frac{(1+\alpha)\sin^2(\delta/2)}{1+\alpha\sin^2(\delta/2)}$$

$$Z_\beta(\delta) = \left[\frac{(1+\beta)\sin(3\delta/2)}{1-\beta\sin(3\delta/2)} \right]^2$$

Значения параметров $C_1 = 3.411$ (кДж/моль) $^{1/2}$, $C_2 = 2.681$ (кДж/моль) $^{1/2}$, $C_3 = 1.294$ (кДж/моль) $^{1/2}$, $\alpha = 14.6125$, $\beta = 4.0028 \times 10^{-3}$ однозначно находятся из системы уравнений

$$W(0) = C_3^2 = \epsilon_0$$

$$W(\delta_0) = [C_1Z_\alpha(\delta_0) + C_2Z_\beta(\delta_0) - C_3]^2 = 0$$

$$W(\pi/3) = \left[C_1 \frac{1+\alpha}{4+\alpha} + C_2 \left(\frac{1+\beta}{1-\beta} \right)^2 - C_3 \right]^2 = \epsilon_1$$

$$W(2\pi/3) = \left[3C_1 \frac{1+\alpha}{4+3\alpha} - C_3 \right]^2 = \epsilon_2$$

$$W(\pi) = (C_1 + C_2 - C_3)^2 = \epsilon_3$$

Вид потенциала (4) при указанных значениях параметров приведен на рис. 2. Потенциал имеет абсолютный минимум при $\delta = \delta_0, 2\pi - \delta_0$.

Потенциал $S(r_n, u_n, v_n)$ описывает взаимодействие молекулярной цепи с ее подложкой, образованной шестью соседними цепями. Его можно найти численно, вычисляя при сдвиге цепи изменение ее энергии взаимодействия с неподвижны-

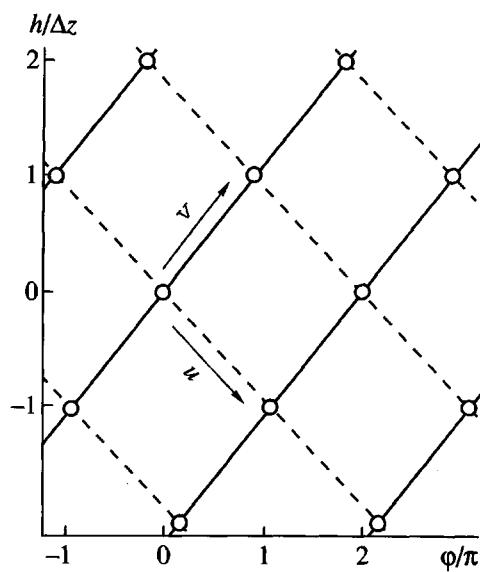


Рис. 3. Построение безразмерных локальных координат u , v для дискретной спирали. Сплошные линии соответствуют звеньям, а круги – узлам левой спирали.

ми шестью соседними цепями. Для этого нужно вычислить сумму энергий неналентных (ван-дерваальсовских и кулоновских) взаимодействий всех атомов и поделить ее на число звеньев цепи.

Введем новые локальные безразмерные координаты

$$u_n = (\phi_n - h_n \Delta \phi / \Delta z) / 2\pi \quad (5)$$

$$v_n = u_n + h_n / \Delta z \quad (6)$$

По этим переменным потенциал подложки является двумерной периодической функцией: $S(r, u \pm 1, v \pm 1) \equiv S(r, u, v)$, а область $0 \leq u \leq 1$, $0 \leq v \leq 1$ яв-

ляется элементарной ячейкой дискретной спирали (рис. 3). Действительно, при $u_n \equiv 1$ каждое n -тое звено спиралы займет место $n - 1$ -го звена, а при $v_n \equiv 1$ – место $n + 1$ -го звена. В обоих этих случаях положение бесконечной спирали не изменится. Поэтому численно достаточно найти форму потенциала подложки только для элементарной ячейки.

Аналитически потенциал подложки с высокой точностью можно описать конечным двукратным рядом Фурье

$$\begin{aligned} S(r, u, v) = & \frac{1}{2} K_r r^2 + b_{22} \cos[2\pi(u - v)] + \\ & + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 a_{ij} \cos\{2\pi[(i-1)(u-1/2) + \\ & + (j-1)(v-1/2)]\}, \end{aligned} \quad (7)$$

где поперечная жесткость $K_r = 17.1$ Н/м, коэффициент $b_{22} = -0.075878$ кДж/моль, а значения остальных коэффициентов Фурье приведены в таблице.

Двумерный график потенциала подложки $E = S(0, u, v)$ дан на рис. 4. Как видно, потенциал подложки имеет овражистую поверхность. Минимумы потенциала $(u, v) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$ соответствуют основному состоянию цепи. Меньших энергетических затрат требует переход цепи из основного состояния $(1, 0)$ в состояние $(0, 1)$ (переход требует преодоления энергетического барьера высоты 2.983 кДж/моль). Здесь движение происходит по дну самого глубокого оврага. В дальнейшем покажем, что этот переход соответствует топологическому дефекту цепи, обладающему солитонной динамикой.

Значения коэффициентов Фурье $\{a_{ij}\}_{i=1, j=1}^{6, 6}$ для аналитического представления потенциала подложки (7)

i	Значения a_{ij} (кДж моль) при j					
	1	2	3	4	5	6
1	2.642967	-0.405754	-0.000389	0.000112	-0.000004	-0.000006
2	0.840162	0.110066	-0.203920	0.004530	0.000084	0.000003
3	-0.001460	0.720333	-0.960938	-0.133891	0.000759	-0.000007
4	-0.000745	0.042676	0.828604	-0.184377	0.000844	0.000554
5	-0.000016	-0.001780	0.018256	-0.007373	-0.127483	0.011884
6	0.000001	-0.000012	-0.000185	0.028068	-0.149317	0.001723

Анализ малоамплитудных колебаний изолированной цепи ПТФЭ проведен в работе [16]. Существует две скорости звука: $v_l = 6978.6$ м/с – скорость длинноволновых продольных фононов и $v_t = 5585.3$ м/с – скорость длинноволновых кривых фононов. Отношение этих скоростей $s_t = v_t/v_l = 0.80035$.

СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ

Для нахождения стационарного состояния топологического дефекта (солитона) $\{r_n, \Phi_n, h_n\}_{n=1}^N$ спиральной макромолекулы ПТФЭ нужно численно решить задачу на условный минимум

$$P = \sum_{n=1}^N \{ V(r_n) + U(\theta_n) + W(\delta_n) + S(r_n, u_n, v_n) \} \rightarrow \min_{r_1, \Phi_1, h_1, \dots, r_N, \Phi_N, h_N}$$

$$r_1 = 0, \quad \Phi_1 = \Phi_{-\infty}, \quad h_1 = h_{-\infty} \quad (9)$$

$$r_N = 0, \quad \Phi_N = \Phi_{+\infty}, \quad h_N = h_{+\infty} \quad (10)$$

Границные условия (9), (10) в задаче (8) задают тип топологического дефекта. Число звеньев цепи N должно быть достаточно большим, чтобы форма дефекта не зависела от его значения (для этого достаточно взять $N = 500$).

Рассмотрим возможные локальные топологические дефекты спиральной цепи. Для этого перепишем граничные условия (9), (10) в безразмерных спиральных координатах (5), (6):

$$r_1 = 0, \quad u_1 = 0, \quad 1, \quad v_1 = 0, \quad 1 \quad (11)$$

$$r_N = 0, \quad u_N = 0, \quad 1, \quad v_N = 0, \quad 1 \quad (12)$$

Каждое из граничных условий (11), (12) отвечает одному из основных состояний цепи. Тогда решение задачи на условный минимум (8), (11), (12) соответствует топологическому дефекту, описывающему переход спирали из основного состояния (11) в основное состояние (12). Определим топологический заряд дефекта как двумерный вектор $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$, где $q_1 = u_N - u_1$, $q_2 = v_N - v_1$. Таким образом, в спиральной цепи возможны четыре типа элементарных топологических дефектов с топологическими зарядами $\mathbf{q} = \pm(1, 0), \pm(0, 1), \pm(1, 1), \pm(-1, 1)$.

Распределение деформаций в цепи в области локализации топологического дефекта с зарядом $\mathbf{q} = (1, 0)$ показано на рис. 5А. Данный дефект образуется при повороте части цепи на угол $2\pi - \Delta\phi$

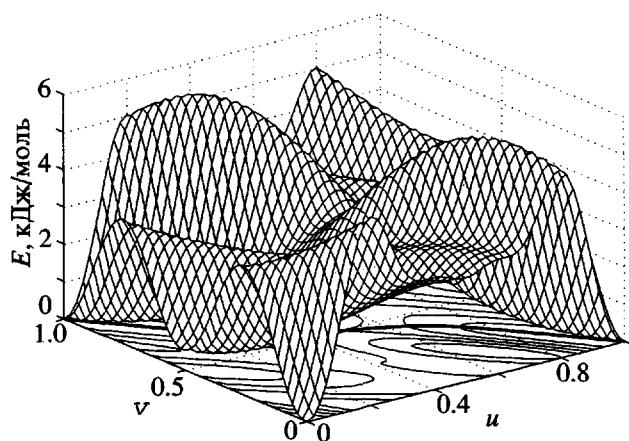


Рис. 4. Вид двухмерного потенциала подложки $E = S(0, u, v)$. Толстая линия соответствует энергетически наиболее выгодной траектории движения частицы по элементарной ячейке спирали.

и сдвиге по оси z на $-\Delta z$. В результате этого звено с номером n займет положение звена с номером $n - 1$. Деформация цепи происходит за счет сжатия валентных углов и увеличения углов вращения. Как видно из рисунка, по радиальной r_n , угловой Φ_n компонентам дефект не имеет гладкого профиля и поэтому не может двигаться как гладкая уединенная волна.

Дефект с топологическим зарядом $\mathbf{q} = (0, 1)$ (рис. 5Б) образуется при повороте части цепи на угол $\Delta\phi$ и сдвиге на Δz . В результате этого звено с номером n займет положение звена $n + 1$. Деформация цепи происходит за счет растяжения валентных углов и уменьшения углов вращения. По компонентам r_n и Φ_n дефект тоже не имеет гладкого профиля.

Дефект с зарядом $\mathbf{q} = (1, 1)$ (рис. 5В) образуется при повороте части спирали на 360° . В результате этого каждое звено спирали возвращается в свою исходную позицию. Дефект характеризуется отсутствием гладкого профиля по всем трем компонентам r_n, Φ_n, h_n .

Дефект с зарядом $\mathbf{q} = (-1, 1)$ имеет гладкий профиль по всем трем компонентам r_n, Φ_n, h_n (рис. 5Г). Он образуется в результате поворота части цепи на угол $2(\pi - \Delta\phi)$ и сдвиге вдоль оси z на $2\Delta z$. В результате этого звено с номером n займет место звена с номером $n + 2$. Дефект с противоположным зарядом $\mathbf{q} = (1, -1)$ тоже имеет гладкий профиль по всем трем компонентам. Здесь деформация цепи в первую очередь происходит путем сжатия (растяжения) валентных углов. Эти

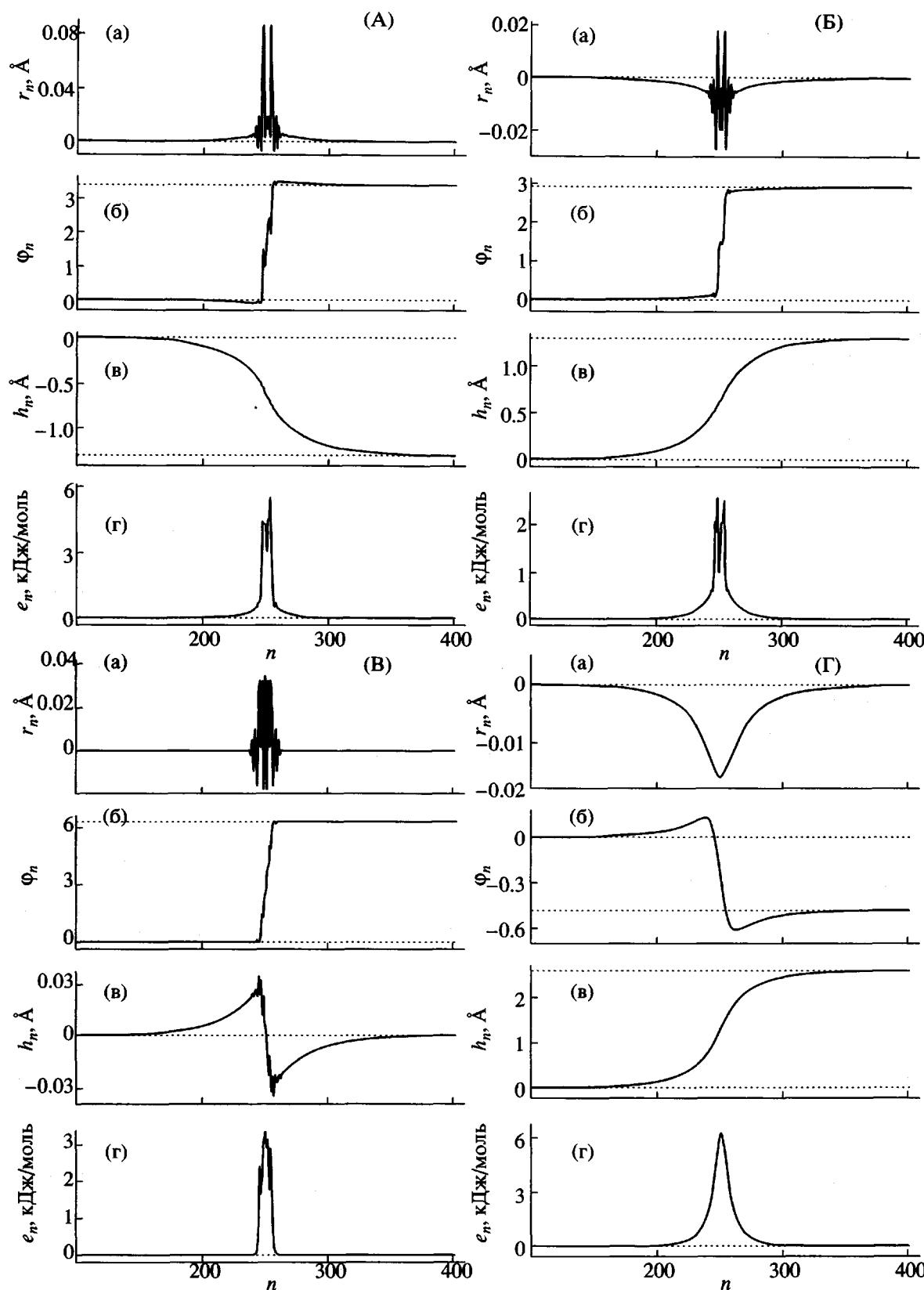


Рис. 5. Распределение в области локализации дефекта с топологическим зарядом $q = (1, 0)$ (A), $(0, 1)$ (Б), $(1, 1)$ (Б) и $(-1, 1)$ (Г) радиальных r_n (а), угловых Φ_n (б), продольных h_n (в) смещений звеньев спирали и энергии деформации цепи e_n (г), n – номер узла цепи. Энергия дефекта $E = 52.4$ (A), 33.6 (Б), 28.9 (Б) и 119.4 кДж/моль (Г).

дефекты обладают солитонной динамикой – они могут двигаться с постоянной дозвуковой скоростью $v < v_t$, сохраняя свою форму. В элементарной ячейке $0 \leq u \leq 1, 0 \leq v \leq 1$ топологическому солитону соответствует гладкая траектория ($u(n), v(n)$) $\}_{n=0}^{+\infty}$, соединяющая основные состояния $(1, 0)$ и $(0, 1)$. Эта траектория соответствует дну самого глубокого оврага двумерной поверхности потенциала подложки $E = S(0, u, v)$. На рис. 4 она представлена толстой линией.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО СОЛИТОНА

Численное моделирование динамики топологических солитонов с зарядами $q = \pm(-1, 1)$ показало их устойчивость. Их движение не сопровождается изменением формы. Рассмотрим взаимодействие солитона с зарядом $q = (-1, 1)$ с другими стационарными дефектами. Для этого численно проинтегрируем систему уравнений движения

$$\begin{aligned} M\ddot{r}_n &= M(R_0 + r_n)\dot{\phi}_n^2 - \frac{\partial}{\partial r_n}P \\ M(R_0 + r_n)^2\ddot{\phi}_n &= -2M(R_0 + r_n)\dot{\phi}_n\dot{r}_n - \frac{\partial}{\partial \phi_n}P \\ M\ddot{h}_n^2 &= -\frac{\partial}{\partial h_n}P \\ n &= 1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (13)$$

с начальным условием, соответствующим солитону с зарядом $q_s = (-1, 1)$, имеющему скорость $v = 0.1v_t$, и стационарному топологическому дефекту с другим топологическим зарядом q_d .

При $q_d = (1, 0)$ столкновение солитона с дефектом приводит к частичной рекомбинации, в результате которой в цепи остается стационарный дефект с зарядом $q = (0, 1)$. Столкновение сопровождается интенсивным излучением фононов. При $q_d = (-1, 0)$ происходит упругое отражение солитона от дефекта. Сам дефект остается неподвижным. Упругое отражение также происходит при $q_d = (0, 1), (-1, -1)$. Во всех этих случаях дефект остается неподвижным. При $q_d = (0, -1)$ в результате частичной релаксации в цепи остается стационарный дефект с $q = (-1, 0)$. Частичная рекомбинация происходит также при $q_d = (1, 1)$. В результате нее в цепи остается стационарный дефект с двукратным топологическим зарядом $q = (0, 2)$ (рис. 6), т.е. в цепи могут также существовать устойчивые стационарные дефекты с кратными топологическими зарядами.

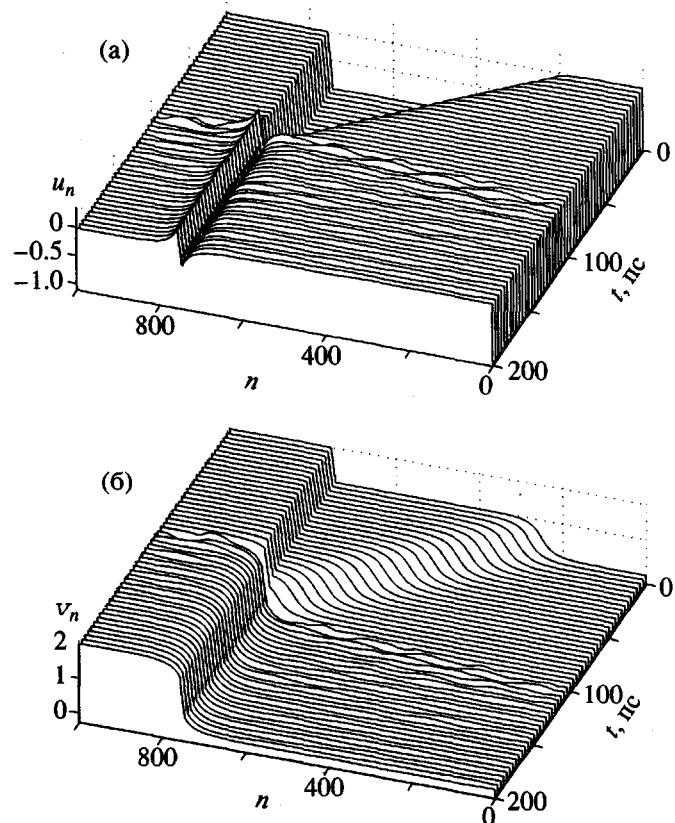


Рис. 6. Образование дефекта с топологическим зарядом $q = (0, 2)$ в результате столкновения топологического солитона ($q_s = (-1, 1)$) с дефектом ($q_d = (1, 1)$). Даны зависимости смещений u_n (а) и v_n (б) от времени t .

Столкновение двух однознаковых топологических солитонов всегда приводит к их упругому отражению, а столкновение противознаковых – к их полной рекомбинации.

Численное моделирование динамики топологических дефектов в термализованной цепи показало, что при $T = 100$ К все дефекты устойчивы к тепловым колебаниям цепи. Для дефектов с топологическим зарядом $q \neq \pm(1, 1)$ эта устойчивость имеет топологическую природу – для их разрушения необходимо вдоль оси z передвинуть половину цепи. Дефект с зарядом $q = \pm(1, 1)$, образованный за счет локальных поворотов звеньев спирали, уже может быть неустойчивым к тепловым колебаниям. При $T = 100$ К этот дефект в течение всего времени интегрирования $t = 100$ пс оставался устойчивым. Топологический солитон (дефект с зарядом $q = \pm(-1, 1)$) под действием тепловых колебаний двигается как свободная броуновская частица. Другие топологические дефек-

ты пинингованы, поэтому их движение сводится к редким термически активированным прыжкам на соседние звенья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное численное изучение топологических дефектов (солитонов) в кристалле ПТФЭ показало, что в макромолекуле в форме трехмерной спирали могут существовать дефекты четырех типов. Все дефекты устойчивы к тепловым колебаниям цепи. Каждый дефект можно охарактеризовать двумерным топологическим зарядом. Один из дефектов обладает солитонной динамикой, он может двигаться вдоль цепи как уединенная волна. Интервал значений скорости этого солитона лежит в дозвуковом диапазоне. Остальные дефекты пинингованы, их движение носит характер термически активированных случайных прыжков.

Автор выражает благодарность Л.И. Маневичу и Е.А. Зубовой за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. P. 323.
2. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1123.
3. Skinner J.L., Wolynes P. G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 4022.
4. Маневич Л.И., Савин А.В., Смирнов В.В., Волков С.Н. // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164. № 9. С. 937.
5. Kimming M., Strobl G., Stuhn B. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2481.
6. Reneker D.H., Mazur J. // Polymer. 1988. V. 29. P. 3.
7. Гинзбург В.В., Маневич Л.И., Рывкина Н.Г. // Механика композит. материалов. 1991. № 2. С.249.
8. Маневич Л.И., Савин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1209.
9. Manevitch L.I., Savin A.V. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 4. P. 4713.
10. Zolotaryuk A.V., Pnevmatikos St., Savin A.V. // Physica D. 1991. V. 51. P. 407.
11. Christiansen P. L., Savin A.V., Zolotaryuk A.V. // J. Comp. Phys. 1997. V. 134. № 1. P. 108.
12. Савин А.В., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 788.
13. Савин А.В., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 931.
14. Savin A.V., Manevitch L.I. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 17. P. 11386.
15. Савин А.В. // Высокомолек. соед. А 1999. Т. 41. № 9. С. 1416.
16. Savin A.V., Manevitch L.I. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 6. P. 7065.
17. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
18. Holt D.B., Farmer B.L. // Polymer. 1999. V. 40. P. 4667.
19. Sumpter B.G., Noid D.W., Liang G.L., Wunderlich B. // Adv. Polym. Sci. 1994. B. 116. S. 29.
20. Zhang F. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 5. P. 6077.

Topological Solitons in Crystalline Poly(tetrafluoroethylene)

A. V. Savin

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

Abstract—The problem of existence and stability of topological solitons in a polymer molecule having the conformation of a three-dimensional helix was solved numerically. In the framework of the model taking into account deformations of valence bonds, changes of torsion and bond angles, and interaction of neighboring chains, the existence of four types of local topological defects was shown using poly(tetrafluoroethylene) as an example. One of these defects exhibits the soliton dynamics. It can move along the chain as a solitary wave. This soliton has the velocity spectrum in the subsonic range. Pinning of other defects is observed. Their motion has a character of thermally activated random hopping. Existence of the four types of topological solitons is due to the helical conformation of the molecule. Simulation of the soliton dynamics shows that the revealed solitons are stable to thermal vibrations of the macromolecule.