

О ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ ФРЕНКЕЛЯ–КОНТОРОВОЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДИНАМИКИ ВАКАНСИЙ В ЦЕПИ ПОЛИМЕРНОГО КРИСТАЛЛА

*Е. А. Зубова**

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
117977, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 апреля 2001 г.

Определены необходимые условия применимости одномерной модели Френкеля–Конторовой (приближение неподвижных соседних цепей плюс (континуальное) уравнение синус-Гордон для нелинейной динамики рассматриваемой цепи) при описании динамики вакансий в цепи полимерного кристалла. Показано, что для кристалла полиэтилена эти условия выполняются. Указан физический механизм ограничения применимости модели.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.Ji, 05.45.Yv, 82.35.Lr

1. ВВЕДЕНИЕ: ОДНОМЕРНЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ В ТРЕХМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Одним из самых важных достижений нелинейной физики является возможность описания распространяющихся с постоянной скоростью локализованных волн — солитонов или солитоноподобных возбуждений. Такие волны часто встречаются в физических системах, однако истинно одномерных среди них довольно мало. Это либо волны в нитевидных системах (квант магнитного потока в длинном и узком джозефсоновском контакте; уединенная поверхностная волна в мелком и узком канале с водой; оптический импульс пикосекундного диапазона длительностей в тонком волоконном световоде из нелинейного материала), либо плоские волны (волна поворота в одноосном ферромагнетике с анизотропией типа плоскости легкого намагничивания; ионно-звуковые волны в однородной бесстолкновительной неизотермической плазме и магнитозвуковые волны в холодной плазме, помещенной в магнитное поле; оптический импульс в нелинейной среде). В этом контексте очень интересны примеры квазиодномерных волн, практически локализованных вдоль линии и распространяющихся в трехмерной среде

подобно истинно одномерным возбуждениям. Такой волной, например, является солитон растяжения в цепи полимерного кристалла — вакансия звена без разрыва внутрицепных связей, локализованная на небольшом участке цепи.

В многомерном случае решения, соответствующие нетопологическим солитонам, часто оказываются неустойчивыми по отношению к волновому коллапсу, например, ленгмюровские (электронные) волны в холодной плазме, хотя иногда появляются новые, локализованные во всех направлениях устойчивые солитоны, например, магнитозвуковые волны в холодной двумерной плазме. Проблема учета трехмерности реальных физических объектов для топологических солитонов, которые являются решениями уравнений типа синус-Гордон, имеет качественно иной характер. Область поворота в одноосном ферромагнетике с анизотропией типа плоскости легкого намагничивания, краевая дислокация в низкомолекулярном кристалле или вакансия звена в цепи полимерного кристалла должны существовать как статические объекты (структурные дефекты) в трехмерном случае так же, как и в одномерном. В трехмерной системе может измениться только тип их динамического поведения: от солитонного (движение с постоянной скоростью в холодном кристалле) до пиннингованного через уменьшение верхней границы спектра скоростей.

*E-mail: zubova@center.chph.ras.ru

В настоящей работе на примере вакансии в цепи полимерного кристалла изучаются условия применимости одномерной модели Френкеля–Конторовой к анализу нелинейной динамики топологического локализованного возбуждения солитонного типа в трехмерной системе, а также физические механизмы, приводящие к описанному выше изменению динамического поведения структурных дефектов.

2. ТОЧЕЧНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ЦЕПЯХ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Поскольку энергетические характеристики и тип динамики структурных дефектов определяют релаксационные свойства и особенности фазовых переходов в кристаллах, в последнее время, в связи с получением полимеров с высокими степенями кристалличности, в литературе появилось много работ, посвященных изучению точечных и линейных структурных дефектов в кристаллах, образованных цепными молекулами.

В полимерах из-за сильной анизотропии и иерархичности взаимодействий (внутрицепные жесткости химических ковалентных связей на несколько порядков больше межцепных ван-дер-ваальсовых) вакансии с разрывом внутрицепных ковалентных связей практически неподвижны. Но в таких кристаллах могут существовать иные, специфически полимерные точечные дефекты, обусловленные не разрывом внутрицепных связей, а деформацией цепи, локализованной на ее небольшом участке, например, вакансии звена или (для плоской зигзагообразной цепи) точечный дефект кручения на 180° с растяжением или сжатием на полпериода цепи, чтобы сохранить вне области дефекта кристаллографический порядок.

Идея о возможности существования в цепи полимерного кристалла дефекта кручения с растяжением впервые была предложена в работах [1, 2] в связи с изучением процесса диэлектрической α -релаксации в слабо окисленном полиэтилене; точная форма этого дефекта была получена в [3]. Модель, включающая в качестве механизма релаксации броуновское движение такого дефекта вдоль цепи (см. обзор [4] и две серии статей [2, 5] и [6]), позволила объяснить ряд особенностей процесса: принадлежность к кристаллической фракции, анизотропию относительно направления вектора приложенного поля, локальный характер механизма, наличие α -пика при диэлектрической релаксации полиэтилена и изотактического полипропилена и его отсут-

ствие у синдиотактического полипропилена и изотактического полистерола [7]. После этого динамика точечных структурных дефектов такого типа в полимерных кристаллах исследуется довольно активно [3, 6–10].

Движение точечного структурного дефекта вдоль цепи в полимерном кристалле обычно рассматривают в квазиодномерном приближении неподвижных соседних цепей и описывают на языке топологических солитоноподобных возбуждений в континуальном приближении как нелинейную волну, свободно распространяющуюся с постоянной дозвуковой скоростью вдоль цепи и изменяющую состояние цепи после прохождения.

Для расчета характеристик солитонов даже в приближении неподвижных соседних цепей необходимо знание формы и констант потенциала межцепного взаимодействия, которые невозможно получить из экспериментальных данных, но от которых существенно зависит тип поведения дефектов. Идея о том, что разложение межцепного потенциала в полимерном кристалле в ряд Фурье можно получить аналитически, рассматривая потенциал линейной цепочки атомов и суммируя их вклады при помощи формулы суммирования Пуассона, была давно высказана МакКаллофом [11] и использовалась для оценки температурной зависимости сдвиговых модулей в парафинах [12] и для вычисления минимумов потенциальной энергии кристалла, соответствующих моноклинной и орторомбической фазам полиэтилена [13]. Потенциал линейной цепочки атомов был вычислен не только в случаях межатомного взаимодействия типа Ленарда-Джонса, но и для медленно убывающего кулоновского взаимодействия (см. обзор [14]). Позднее [15] этот метод был использован для получения формы межцепного потенциала в полиэтилене.

Во всех этих работах для периодического потенциала линейной цепочки атомов ограничивались первой гармоникой получающегося разложения Фурье, $A_0 + A_1 \cos(2\pi z/c)$, где c — расстояние между атомами цепи, а правильность такого приближения проверяли пробными расчетами амплитуды следующей гармоники. Однако не были сформулированы физические критерии применимости этого приближения (уравнения синус-Гордон для описания нелинейной динамики цепи) в том или ином конкретном полимерном кристалле.

С другой стороны, не вполне ясен и вопрос о том, можно ли при рассмотрении динамики точечных дефектов в цепи считать окружающие цепи неподвижными. Молекулярно-динамическое моделиро-

вание [16, 17] показывает, что подвижность соседних цепей может оказывать заметное влияние на динамику дефектов. В некоторых работах (см., например, [18]) для учета подвижности соседних цепей используются феноменологически введенные слагаемые, в пределе неподвижных соседних цепей соответствующие приближению первой гармоники в разложении Фурье, однако физический смысл этих слагаемых не обсуждается.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить два указанных пробела и определить границы применимости одномерной модели Френкеля–Конторовой (приближение неподвижных соседних цепей плюс уравнение синус-Гордон для нелинейной динамики рассматриваемой цепи) при описании динамики вакансий в цепи полимерного кристалла (соответственно разд. 4 и 3), а в разд. 5 приведен пример конкретного полимерного кристалла, для которого эти критерии выполняются и применима одномерная модель Френкеля–Конторовой.

3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКИ АТОМОВ

Найдем потенциал $W(c, b, z)$, создаваемый на оси z линейной цепочкой жестко закрепленных атомов, расположенной параллельно этой оси на расстоянии b ; расстояние между атомами c (рис. 1). Все рассмотрение будем проводить в конкретном случае, когда взаимодействие «пробного» атома с каждым атомом цепи является ван-дер-ваальсовым:

$$U_{LJ}(r) = U_0 u(r) = U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - 2\right].$$

Здесь U_0 — минимум потенциальной энергии, r_0 — точка, в которой этот минимум достигается. Суммируя по всем атомам цепи, получаем

$$W(c, b, z) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} U_{LJ} \left(\sqrt{b^2 + \left(\frac{c}{2} + lc - z\right)^2} \right). \quad (1)$$

Если равновесное положение пробного атома в точке $z = 0$ в основном определяется взаимодействием с двумя ближайшими соседями (от атомов с номерами $l = 0$ и $l = -1$) — «локальный» случай — то

$$\varepsilon_U = \left| \frac{U_{LJ}(l=1)}{U_{LJ}(l=0)} \right| \ll 1.$$

Вводя безразмерную переменную $y = b/r_0$ и параметр $\delta = c/2r_0$ и выписывая в явном виде слагаемые в (1), видим, что при локальном равновесии, когда

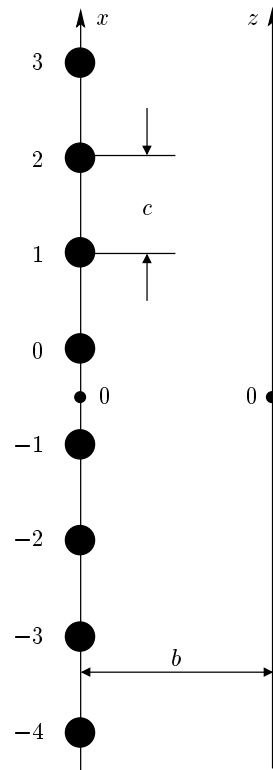


Рис. 1. Линейная цепочка атомов с фиксированными положениями на оси x . Каждый атом взаимодействует с пробным атомом, расположенным на оси z согласно потенциалу Ленарда-Джонса. Ищется суммарная потенциальная энергия пробного атома в зависимости от периода цепи c , расстояния между осями b и положения z пробного атома

$y^2 + \delta^2 \approx 1$, величина ε_U зависит только от параметра δ . Физически осмысленными являются значения δ в интервале $(0, 1)$. При постоянном c и $\delta \rightarrow 0$ оптимальное расстояние b до соседней цепи стремится к бесконечности; а при $\delta \rightarrow 1$ — к нулю.

Выбирая в качестве границы локального случая величину $\varepsilon_U = 0.03$, получим, что потенциал атома в точке $z = 0$ реально определяется только двумя ближайшими атомами из соседней цепи, если $\delta > \sqrt{3/8} \approx 0.61$.

В противоположном случае, когда вклады от других атомов велики, для вычисления суммы (1) можно воспользоваться формулой суммирования Пуассона

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} F(nh) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\zeta}{h} F(\zeta) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp\left(2i\pi m \frac{\zeta}{h}\right).$$

Тогда

$$W(c, b, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{c} U_{LJ}(\sqrt{b^2 + x^2}) \times \\ \times \left[1 - 2 \cos\left(\frac{2\pi}{c}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{c}z\right) + \right. \\ \left. + 2 \cos\left(\frac{2\pi}{c}2x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{c}2z\right) - \right. \\ \left. - 2 \cos\left(\frac{2\pi}{c}3x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{c}3z\right) + \dots \right]. \quad (2)$$

Все появившиеся интегралы легко берутся при помощи теории вычетов, и разложение периодического по z потенциала $W(\delta, y, z)$ в ряд Фурье принимает вид

$$W(\delta, y, z) = \frac{3\pi}{8\delta} U_0 \left[W_0(y) + f(\delta, y) \cos\left(\frac{2\pi}{c}z\right) - \right. \\ \left. - f\left(\frac{\delta}{2}, y\right) \cos\left(\frac{2\pi}{c}2z\right) + \right. \\ \left. + f\left(\frac{\delta}{3}, y\right) \cos\left(\frac{2\pi}{c}3z\right) - \dots \right]. \quad (3)$$

Здесь основной вклад в потенциал зависит только от межцепного расстояния и не зависит ни от z , ни от δ :

$$W_0(y) = \frac{1}{y^5} \left(\frac{21}{64} \frac{1}{y^6} - 1 \right).$$

Амплитуды гармоник определяются функцией $f(\delta, y)$:

$$f(\delta, y) = -\frac{2}{3} \exp\left(-\frac{\pi y}{\delta}\right) \times \\ \times \frac{1}{y^5} \left(\frac{Q_5(\pi y/\delta)}{8y^6 \cdot 5!} - Q_2\left(\frac{\pi y}{\delta}\right) \right),$$

$$Q_5(p) = p^5 + 15p^4 + 105p^3 + 420p^2 + 945p + 945,$$

$$Q_2(p) = p^2 + 3p + 3.$$

Условие применимости разложения (3) — малость отношения амплитуды первой гармоники к основному члену — определяет границу «коллективного» случая: требование $|f(\delta, y_0)/W_0(y_0)| < 0.1$ (y_0 — точка минимума функции $W_0(y)$) эквивалентно условию $\delta < 0.41$. При этом амплитуда каждой следующей гармоники будет много меньше амплитуды предыдущей из-за экспоненциальной зависимости функции f от номера гармоники. Даже при $\delta = 0.41$, амплитуда второй гармоники в 100 раз меньше амплитуды первой. Если

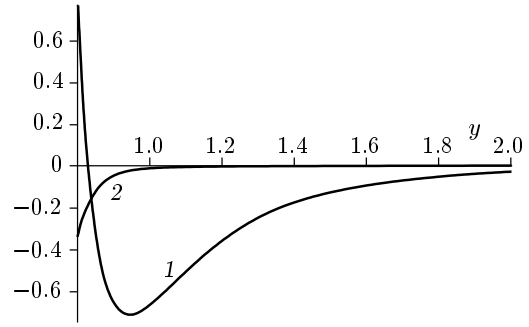


Рис. 2. Основной вклад W_0 (кривая 1) в потенциал линейной цепи атомов (рис. 1) и амплитуда $f(\delta = 0.3, y)$ (кривая 2) первой гармоники по z в зависимости от безразмерного расстояния $y = b/r_0$ (r_0 — равновесное расстояние межатомного потенциала Ленарда-Джонса) между осями x и z

же мы оставляем в разложении и первую гармонику (а это необходимо, чтобы получить зависимость потенциала цепи от z), то более слабое условие $|f(\delta/2, y_0)/f(\delta, y_0)| < 0.1$ расширяет границу коллективного случая до $\delta = 0.55$.

Мы видим, что в коллективном случае зависимость от z потенциала, генерируемого на оси линейной цепочкой атомов, будет в основном определяться одной гармоникой в противоположность локальному случаю, когда периодическую подложку составляют плоские ямы, перемежающиеся узкими барьерами. Таким образом, граница коллективного случая является и границей применимости уравнения синус-Гордон при описании нелинейной динамики цепи полимерного кристалла.

Понимание того, к какому типу относится изучаемый полимерный кристалл, важно для адекватной оценки типа подвижности точечных дефектов в его цепях. Известно [19], что в случае узких барьеров, для того чтобы кинки могли перемещаться по цепям без пиннинга, требуется гораздо большая внутрицепная жесткость, чем при наличии только одной гармоники.

На рис. 2 показаны графики функций $W_0(y)$ и $f(\delta = 0.3, y)$. Минимум функции $W_0(y)$ достигается при

$$y = y_0 = \left(\frac{21}{64} \cdot \frac{11}{5} \right)^{1/6} \approx 0.947131615 \dots$$

Функция $f(\delta = 0.3, y)$ отрицательна при разумных значениях y (она принимает крайне малые положительные значения порядка 10^{-6} при $y > 1.4$). Это означает, что если мы хотим построить двумерный

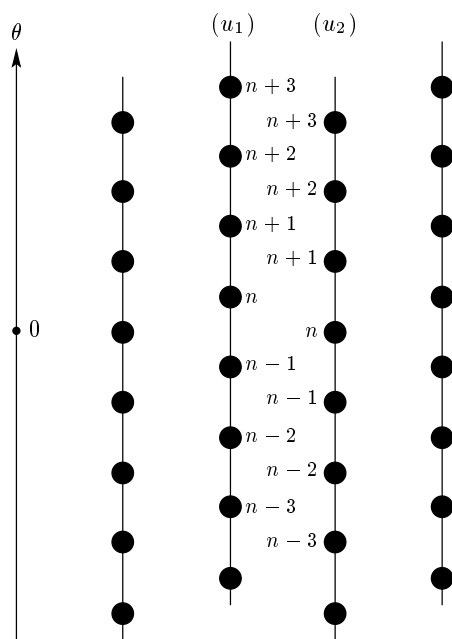


Рис. 3. Равновесный двумерный кристалл из линейных цепей

кристалл из линейных цепей, мы должны атомы каждой следующей цепи сдвигать на полпериода относительно атомов предыдущей (рис. 3).

Оценим число частиц, дающих заметный (скажем, более 5% от U_0) вклад в потенциал в коллективном случае. В точке $z = 0$ при $b = y_0 r_0$ потенциал, создаваемый атомом цепи, расположенным в точке x (рис. 1), дается функцией

$$\frac{U_{LJ}(\sqrt{(r_0 y_0)^2 + x^2})}{U_0} = \frac{1}{y_0^6} \left[1 + \left(\frac{x}{c} \frac{2\delta}{y_0} \right)^2 \right]^{-3} \times \left\{ \left[1 + \left(\frac{x}{c} \frac{2\delta}{y_0} \right)^2 \right] \frac{1}{y_0^6} - 2 \right\}.$$

Ее графики для разных δ приведены на рис. 4. Как и следовало ожидать, в случае $\delta \sim 0.4-0.5$ заметный вклад в потенциал дают четыре частицы ($N_s = 4$). Данные для других δ приведены в таблице.

Интересно оценить отношение амплитуды первой гармоники потенциала (3) к минимальной энергии межатомного потенциала Ленарда-Джонса для разных δ . Значения этой величины, $(3\pi/8\delta) |f(\delta, y_0)|$, также приведены в таблице. Мы видим, что даже на границе ($\delta = 0.5$) амплитуда подложки меньше $0.25U_0$, в то время как для любого $\delta > 0.61$ (локальный случай) половина

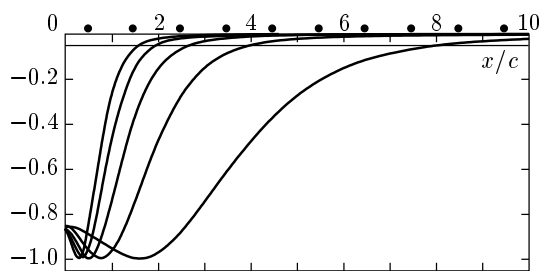


Рис. 4. Потенциал, создаваемый одним атомом цепи, расположенным в точке x (рис. 1), для пробного атома, расположенного в точке $z = 0$ на оси z , в зависимости от безразмерного расстояния x/c (c — период цепи). Расстояние между осями $b = r_0 y_0$ выбрано так, что основной вклад в потенциал от всей цепи достигает минимума. Изображены кривые для разных значений параметра δ : слева направо $\delta = 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1$. Вдоль оси x/c кружочками помечены реальные положения атомов на оси. Горизонтальной линией показан уровень -0.05

разности энергий на горбе и в яме потенциала превышает $4.7U_0$.

Это — важное отличие локального случая от коллективного. Ширина топологического кинка пропорциональна корню из отношения внутрицепной жесткости к жесткости подложки. При большей амплитуде подложки (даже если бы она была синусоидальной) требуется большая внутрицепная жесткость, чтобы кинки оставались достаточно широкими и не тормозились из-за излучения энергии в фононные моды цепи [20].

Таким образом, переход от коллективного к локальному случаю, приводя к увеличению амплитуды потенциала линейной цепи атомов и изменению его формы от чисто синусоидальной к широким ямам, разделенным узкими барьерами, соответствует переходу от солитонного типа подвижности точечных дефектов к излучению ими фононов (и соответствующему снижению верхней границы спектра) и, наконец, к чисто диффузионному типу подвижности из-за пиннинга.

4. УЧЕТ ПОДВИЖНОСТИ СОСЕДНИХ ЦЕПЕЙ. ПОТЕНЦИАЛ МЕЖЦЕПНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Энергию взаимодействия двух цепей, атомы которых смещены от своих положений равновесия, показанных на рис. 3, на величины $(u_1)_n$ и $(u_2)_n$ обыч-

Зависимость числа атомов N_s , реально формирующих потенциал в точке $z = 0$ (рис. 1), и амплитуды первой гармоники этого потенциала от параметра δ

δ	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
N_s	8 · 2	4 · 2	3 · 2	2 · 2	2 · 2
$\frac{3\pi}{8\delta} f(\delta, y_0) $	$7 \cdot 10^{-8}$	$4.45 \cdot 10^{-3}$	$7.33 \cdot 10^{-2}$	0.191	0.239

но берут в следующей форме [18]:

$$W(u_1, u_2) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{c} \times \left\{ -\alpha \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi}{c} (u_1 - u_2) \right) \right] + \beta \frac{\partial u_1}{\partial y} \frac{\partial u_2}{\partial y} \right\}. \quad (4)$$

Если положить $u_2 = 0$, мы получим для нелинейной динамики первой цепи u_1 уравнение синус-Гордон, критерий применимости которого обсуждался в предыдущем разделе. Если добавить энергию связи (4) к гамильтониану

$$H_0 = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{c} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} \right)^2 + \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi}{c} u_1 \right) \right] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial y} \right)^2 + \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi}{c} u_2 \right) \right] \right\} \quad (5)$$

и рассматривать динамику кинка в цепи u_1 , то, считая $\alpha \ll 1$, $\beta \ll 1$, можно получить в рамках теории возмущений [18], что связь (4) цепи u_1 с подвижной цепью u_2 приведет к изменению формы кинка и появлению возмущения на цепи u_2 , движущегося вместе с кинком. Амплитуда этого возмущения пропорциональна $\alpha + \beta/(1 - v^2)$, где v — скорость кинка в единицах скорости звука v_1 . Бесконечный рост амплитуды с приближением скорости кинка к скорости звука отражает тот факт, что такая теория возмущений не позволяет учитывать радиационные потери кинка, которые возникают при увеличении его скорости. В самом деле, легко показать, что в системе двух связанных цепей из-за внесения слагаемого $\varepsilon_0 \beta (\partial u_1 / \partial y) (\partial u_2 / \partial y)$ минимальная фазовая скорость фононов, общих для двух цепей, будет равна (в единицах скорости звука) $v_{1,2} = \sqrt{1 \pm \beta}$ соответственно для двух ветвей — противофазных и синфазных на разных цепях фононов. Таким образом,

при любом знаке β скорость фононов на одной из ветвей всегда будет меньше единицы, и при превышении кинком этой скорости будет возникать излучение типа Вавилова–Черенкова. Напротив, слагаемое

$$-\varepsilon_0 \alpha \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi}{c} (u_1 - u_2) \right) \right]$$

влияет не на v_1 и v_2 , а только на величину щели в фононном спектре. Таким образом, мы видим, что два слагаемых в выражении (4) имеют разное физическое содержание.

Заметим также, что формула (4) внутренне противоречива. В самом деле, в выражении для энергии присутствует только одна гармоника, и оно получено в континуальном приближении: смещения $(u_1)_n$ и $(u_2)_n$ заменены полями $u_1(y)$ и $u_2(y)$, а суммирование по атомам — интегрированием вдоль цепи. Такая замена получается при использовании формулы суммирования Пуассона. Условием, при котором можно оставить только одну гармонику в получающемся разложении потенциала в ряд Фурье, является «коллективность» взаимодействия: подложку для данного атома цепи формирует много атомов соседней цепи. С другой стороны, из (4) следует, что поля взаимодействуют квазилокально: в уравнение для поля $u_1(y_0)$ войдут поле u_2 и его вторая производная по координате только в той же самой точке y_0 .

Поскольку выражение (4) активно используется при изучении взаимодействия кинков на разных цепях полимерного кристалла и влияния подвижности соседних цепей на динамику кинков [18], а также при описании динамики флюксона в одной из двух взаимодействующих джозефсоновских линий (см. [21–23] и ссылки в них), интересно определить, существует ли область параметров системы, в которой это выражение имеет физический смысл.

Энергия взаимодействия двух цепей в кристалле (см. рис. 3) есть сумма взаимодействий всех пар

атомов:

$$W_{1-2} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} U_{LJ} \left(\sqrt{b^2 + \left[\frac{c}{2} + lc + (u_1)_{n+l} - (u_2)_n \right]^2} \right).$$

Переходя в этом выражении от суммирования по l к интегрированию по θ по формуле Пуассона:

$$W_{1-2} \rightarrow U_0 \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\theta}{c} u \left(\sqrt{b^2 + (\theta + u_1(nc + \theta) - u_2(\theta))^2} \right) \times \left[1 - 2 \cos \left(\frac{2\pi}{c} \theta \right) + 2 \cos \left(\frac{2\pi}{c} 2\theta \right) - \dots \right], \quad (6)$$

мы видим, что в выражении для энергии могут появиться слагаемые, зависящие от разности полей $u_1(nc) - u_2(nc)$ в одной точке nc , только если при вычислении интеграла по θ можно разложить $u_1(nc + \theta)$ в ряд Тейлора и считать, что поправки, зависящие от θ , малы:

$$u_1(nc + \theta) \approx u_1(nc) + \theta u_1'(nc) + \frac{\theta^2}{2} u_1''(nc) + \dots, \quad (7)$$

т.е. на отрезке длиной $N_s c/2$, где функция $u(\sqrt{b^2 + \theta^2})$ сильно меняется (рис. 4), функция $u_1(\theta)$ должна быть почти постоянна. Если мы интересуемся динамикой вакансий, то характерный пространственный масштаб, на котором $u_1(\theta)$ существенно меняется, есть полуширина кинка $L_k c$. В этом случае сформулированное нами условие запишется как

$$L_k \gg N_s/2. \quad (8)$$

Если оно выполняется, можно ввести замену переменных

$$\zeta \equiv u_1(nc) - u_2(nc) + \theta (1 + u_1'(nc)) + \frac{\theta^2}{2} u_1''(nc),$$

$$d\zeta = d\theta (1 + u_1'(nc) + \theta u_1''(nc)),$$

$$\theta \approx \frac{\zeta - [u_1(nc) - u_2(nc)]}{1 + u_1'(nc)} \approx \zeta - [u_1(nc) - u_2(nc)],$$

$$d\theta \approx d\zeta \{ 1 - u_1'(nc) - [\zeta - (u_1(nc) - u_2(nc))] u_1''(nc) + \dots \}$$

и получить

$$W_{1-2} \approx U_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\zeta}{c} \times \{ 1 - u_1'(nc) + [u_1(nc) - u_2(nc)] u_1''(nc) \} u(\sqrt{b^2 + \zeta^2}) \times \left[1 - 2 \cos \left(\frac{2\pi}{c} \zeta \right) \cos \left(\frac{2\pi}{c} [u_1(nc) - u_2(nc)] \right) + \dots \right].$$

Сравнивая это выражение с формулами (2) и (3), переходя от суммирования по n к интегрированию вдоль цепи и оставляя только максимальные по величине слагаемые, описывающие взаимодействие полей, получаем

$$W_{1-2} \approx U_0 \frac{3\pi}{8\delta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{c} \times \left\{ W_0 u_1'(\xi) u_2'(\xi) + f \cos \left(\frac{2\pi}{c} [u_1(\xi) - u_2(\xi)] \right) - f u_1'(\xi) \cos \left(\frac{2\pi}{c} [u_1(\xi) - u_2(\xi)] \right) \right\}. \quad (9)$$

Последнее слагаемое в этом выражении кажется несимметричным относительно полей u_1 и u_2 , однако оно легко приводится к симметричному виду

$$-\frac{1}{2} f [u_1'(\xi) + u_2'(\xi)] \cos \left(\frac{2\pi}{c} [u_1(\xi) - u_2(\xi)] \right)$$

добавлением в плотность энергии полной производной по координате. Первое слагаемое приведено к симметричному виду интегрированием по частям. Третье слагаемое при сделанных нами предположениях намного меньше двух первых.

Два первых слагаемых в полученном нами выражении (9) для плотности энергии уже знакомы нам по формуле (4), однако теперь мы выразили феноменологические константы через параметры межатомного потенциала:

$$\varepsilon_0 \alpha = U_0 \frac{3\pi}{8\delta} f(\delta, y) < 0,$$

$$\varepsilon_0 \beta = U_0 \frac{3\pi}{8\delta} W_0(y) < 0,$$

$$\frac{\alpha}{\beta} \ll 1,$$

и видим, что в терминологии статьи [18] рассматриваемое нами взаимодействие двух линейных цепей атомов есть межцепное притяжение. Теперь мы знаем, какой из множества рассмотренных в [18] вариантов взаимодействия кинков на соседних цепях

(в зависимости от знаков и отношения величин α и β) соответствует межатомному потенциалу Ленарда-Джонса.

Известно, что дискретная линейная цепочка атомов, связанных пружинками, лежащая на синусоидальной подложке (создаваемой, например, неподвижными соседними цепями), может быть описана континуальным уравнением синус-Гордон, если полуширина статического кинка в единицах межатомных расстояний, L_k , пропорциональна корню из отношения жесткости пружин к жесткости подложки, много больше единицы. Численное моделирование [24] показывает, что уже при $L_k \approx 2-4$ кинк практически не излучает и движется с почти постоянной скоростью (при не слишком большой скорости $v_k = 0.5v_s$). Однако если подложка создается не неподвижными, а подвижными цепями, для отсутствия излучения кинка необходимо, чтобы энергия связи цепей могла быть представлена в виде разложения (9): слагаемое $\beta(\partial u_1/\partial y)(\partial u_2/\partial y)$, приводящее к радиационному трению, должно быть мало. Для этого необходимо выполнение условия (8): полуширина кинка в цепи должна намного превышать не единицу, а половину числа частиц N_s , реально формирующих подложку для каждого атома. Из таблицы видно, что в коллективном случае вдали от границы число N_s может быть большим, в то время как в реальных полимерах внутрицепная жесткость может превышать жесткость подложки в десять, но не в десять тысяч раз. Таким образом, даже необходимое условие корректности одномерной модели Френкеля-Конторовой требует нетривиальной проверки для каждого конкретного полимерного кристалла.

Кроме того, в полимерном кристалле со всеми свободными цепями существуют коллективные (захватывающие много цепей) фононные моды, у которых нет щели по частотам или она очень узкая, так что нижняя граница фазовых скоростей равна или близка к нулю. Более того, поскольку любая полимерная цепь состоит из нескольких связанных между собой рядов атомов, дисперсионные кривые $\omega = \omega(k)$ (ω и k — частота и волновой вектор фоновна) даже изолированной цепи могут быть загнуты книзу в области $k \rightarrow 2\pi/c$ (c — период цепи). Для таких дисперсионных кривых тоже нет нижней границы фазовых скоростей. Заметим, что существование этих мод есть прямое следствие трехмерности реального полимерного кристалла. В эти моды всегда существует излучение кинка типа излучения Вавилова-Черенкова (когда скорость кинка совпадает с фазовой скоростью какой-нибудь из фононных мод), но интенсивность этого излучения

зависит от величины связи кинка с такими модами. Например, численное моделирование динамики вакансий в зигзагообразной цепи в кристалле полиэтилена [16] для модели [25] с объединенными атомами (заменяющими группы CH_2) показывает, что это излучение заметно только при скоростях $v_k \gtrsim 0.6v_s$, но и там его интенсивность невелика.

5. ПРИМЕР ПОЛИМЕРНОГО КРИСТАЛЛА, В КОТОРОМ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДИНАМИКИ ВАКАНСИЙ ПРИМЕНИМА ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ФРЕНКЕЛЯ-КОНТОРОВОЙ

Итак, существует простой критерий, по которому можно определить, какой амплитуды и формы потенциал будет генерироваться рядом атомов. Этот критерий — величина параметра $\delta = c/2r_0$, сравнивающего внутрицепные расстояния s между атомами с оптимальными расстояниями r_0 межцепных взаимодействий. При $\delta < 0.4-0.55$ (коллективный случай) этот периодический потенциал близок к чисто синусоидальному.

Поскольку любая полимерная цепь представляет собой несколько рядов почти жестко закрепленных атомов, потенциал такой цепи можно получить суммированием вкладов от этих рядов. При выполнении условия $\delta < 0.4-0.55$ каждый из этих вкладов имеет простую аналитическую форму, что важно при расчете параметров элементарной ячейки кристалла, а также формы и параметров потенциала межцепного взаимодействия.

Замечательно, что в простейшей модели зигзагообразной цепи полиэтилена [16, 25] — модели объединенных атомов (заменяющих группы CH_2) — параметр δ для каждого из рядов, составляющих зигзаг, равен примерно 0.299. В более реалистичной полной модели полиэтилена [26], хорошо воспроизводящей плотность, структуру и параметры элементарной ячейки орторомбической фазы при комнатной температуре, параметр δ для взаимодействия рядов углеродных, водородных и углерод-водородных атомов равен

$$\delta_{\text{C-C}} \approx 0.31, \quad \delta_{\text{H-H}} \approx 0.48, \quad \delta_{\text{C-H}} \approx 0.38,$$

т. е. также относится к коллективному случаю (хотя $\delta_{\text{H-H}}$ и лежит вблизи границы).

С другой стороны, для отсутствия излучения кинком фононов в соседние подвижные цепи кристалла необходимо, чтобы число атомов на ширине кинка $2L_k$ было много больше числа атомов N_s , фор-

мирующих подложку в данной точке цепи. В коллективном случае $N_s \geq 4$. Таким образом, условие $L_k \gg N_s/2 \geq 2$ является необходимым условием возможности описания нелинейной динамики цепи с кинком континуальным (а не дискретным) уравнением синус-Гордон и без учета подвижности соседних цепей.

Например, в упомянутых моделях полиэтилена [16, 25, 26] $L_k \approx 16$, а $N_s \approx 4$ (для $\delta \sim 0.3\text{--}0.5$). Поскольку полиэтилен по своим геометрическим параметрам находится на самой границе коллективного случая, жесткости его цепей достаточно, чтобы выполнить необходимое условие $L_k \approx 16 \gg N_s/2 \approx 2$.

Но мы знаем, что это условие не является достаточным. Молекулярно-динамическое исследование модели из [16] показывает, что при больших ($v_k \gtrsim 0.6v_s$) скоростях кинка наблюдается слабое излучение типа Вавилова–Черенкова в коллективные фоновые моды кристалла, существование которых есть прямое следствие трехмерности реальной физической системы.

Тем не менее мы видим, что существует по крайней мере один полимерный кристалл — полиэтилен, — для описания поведения вакансий в котором можно с определенной осторожностью (при не очень больших скоростях $v_k < 0.6v_s$) применять модель Френкеля–Конторовой (приближение неподвижных соседних цепей плюс континуальное уравнение синус-Гордон для нелинейной динамики рассматриваемой цепи).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тип динамического поведения вакансий в полимерном кристалле определяется числом N_s атомов соседней цепи, реально формирующих потенциал подложки вблизи каждого атома цепи с дефектом. Если это число мало ($N_s < 4$), вакансия тормозится, передавая энергию атомам своей же цепи. Если N_s превышает ширину вакансии $2L_k$ в цепи, вакансия также тормозится, передавая энергию атомам теперь уже ближайших соседних цепей. Только при условии

$$4 \leq N_s \ll 2L_k$$

тип динамического поведения вакансий близок к солитонному, хотя в силу трехмерности системы энергия дефекта всегда медленно (по сравнению с характерным периодом колебаний цепи) излучается в коллективные фоновые моды кристалла по механизму типа Вавилова–Черенкова.

Таким образом, на примере конкретной физической системы исследована возможность применения одномерной нелинейной интегрируемой модели для описания динамики топологического локализованного возбуждения солитонного типа в трехмерной системе. Оказалось, что существует интервал параметров этой трехмерной системы, в котором одномерная модель правильно предсказывает солитонный тип динамического поведения дефекта. С другой стороны, для других значений параметров системы дефекты не могут сохранять, подобно солитонам, постоянную скорость.

Автор благодарен Л. И. Маневичу за поддержку работы и плодотворные дискуссии, а также рецензенту статьи за ценные замечания. Для проведения численных оценок и построения графиков был использован пакет Maple. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 01-03-33122 и 00-15-97431) и Комиссии по работе с молодежью РАН (грант 123 по итогам 6-го конкурса экспертизы 1999 года).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Mansfield, Chem. Phys. Lett. **69**, 383 (1980).
2. J. L. Skinner and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. **73**, 4015 (1980); J. L. Skinner and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. **73**, 4022 (1980).
3. В. В. Гинзбург, Л. И. Маневич, Н. Г. Рывкина, Механика композитных материалов, вып. 2, 249 (1991).
4. R. H. Boyd, Polymer **26**, 323 (1985); R. H. Boyd, Polymer **26**, 1123 (1985).
5. J. L. Skinner and Y. H. Park, Macromolecules **17**, 1735 (1984).
6. K. J. Wahlstrand, J. Chem. Phys. **82**, 5247 (1985); K. J. Wahlstrand and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. **82**, 5259 (1985); K. J. Wahlstrand, Polymer **29**, 256 (1988); K. J. Wahlstrand, Polymer **29**, 263 (1988).
7. J.-L. Syi and M. L. Mansfield, Polymer **29**, 987 (1988).
8. F. Zhang and M. A. Collins, Phys. Rev. E **49**, 5804 (1994); F. Zhang, M. A. Collins, and Y. S. Kivshar, Phys. Rev. E **51**, 3774 (1995).
9. A. V. Savin and L. I. Manevich, Phys. Rev. B **58**, 11386 (1998).
10. D. Bazeia and E. Ventura, Chem. Phys. Lett. **303**, 341 (1999).

11. R. L. McCullough and J. J. Hermans, *J. Chem. Phys.* **45**, 1941 (1966).
12. R. L. McCullough and J. M. Peterson, *J. Appl. Phys.* **44**, 1224 (1973).
13. T. Yemni and R. L. McCullough, *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Edition* **11**, 1385 (1973).
14. A. J. Hopfinger and S. K. Tripathy, *CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* **9**, 285 (1980).
15. F. Zhang and M. A. Collins, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 459 (1993).
16. Е. А. Зубова, Н. К. Балабаев, Л. И. Маневич, *ЖЭТФ* **115**, 1063 (1999).
17. Е. А. Зубова, Н. К. Балабаев, Л. И. Маневич, А. А. Цыгуров, *ЖЭТФ* **118**, 592 (2000).
18. O. M. Braun, Yu. S. Kivshar, and A. M. Kosevich, *J. Phys. C* **21**, 3881 (1988).
19. M. Peyrard and M. Remoissenet, *Phys. Rev. B* **26**, 2886 (1982).
20. M. Peyrard and M. D. Kruskal, *Physica D* **14**, 88 (1984).
21. M. B. Mineev, G. S. Mkrtchyan, and V. V. Schmidt, *J. Low Temp. Phys.* **45**, 497 (1981).
22. E. Goldobin, A. Wallraff, N. Tsyssen, and A. V. Ustinov, *Phys. Rev. B* **57**, 130 (1998).
23. R. Kleiner, T. Gaber, and G. Hechtfisher, *Phys. Rev. B* **62**, 4086 (2000).
24. J. F. Currie, S. E. Trullinger, A. R. Bishop, and J. A. Krumhansl, *Phys. Rev. B* **15**, 5567 (1977).
25. Н. К. Балабаев, О. В. Гендельман, М. А. Мазо, Л. И. Маневич, *Журн. физ. хим.* **69**, 24 (1995).
26. E. Oleinik, I. Karmilov, S. Shenogin et al., *Macromolecular Symposia* **146**, 133 (1999); *Polymer Sci. A* **42**, 1212 (2000).