

О ПОДВИЖНОСТИ ВАКАНСИЙ В ПОЛИМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ

Е. А. Зубова^а, Н. К. Балабаев^б, Л. И. Маневич^а^а *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
117977, Москва, Россия*^б *Институт математических проблем биологии Российской академии наук
142292, Пущино, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 14 июля 1998 г.

Впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование поведения вакансии в цепи равновесного полимерного кристалла (приближение «объединенных атомов» для полиэтилена). Показано, что такой дефект в полимерном кристалле в отличие от вакансий в кристаллах низкомолекулярных веществ обладает подвижностью солитонного типа.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для предсказания релаксационных, пластических, прочностных свойств и температуры плавления кристаллов необходимо рассмотрение локализованных подвижных дефектов — отклонений от идеальной структуры. За релаксационные свойства твердых тел ответственны точечные структурные дефекты (типа вакансий или включений). Невозможность их направленного движения является причиной медленного протекания релаксационных процессов в низкомолекулярных кристаллах. Из-за сильной анизотропии свойств полимерных кристаллов (атомы в полимерной цепи связаны между собой химическими ковалентными связями, а межмолекулярное взаимодействие осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами) вакансии с разрывом внутрицепных ковалентных связей практически неподвижны. Однако в таких кристаллах могут существовать иные, специфически полимерные, точечные дефекты, обусловленные не разрывом внутрицепных связей, а деформацией цепи, локализованной на ее небольшом участке.

Представления о подобных дефектах появились в физике полимерных кристаллов после обнаружения аномально быстрой диэлектрической релаксации окисленного полиэтилена (см. обзор [1]). Анализ ряда возможных молекулярных механизмов этого процесса (см. обзор [2]) позволил выделить в качестве наиболее вероятного механизма распространение вдоль цепей локализованных областей кручения (на 180°) с растяжением (на полпериода цепи) протяженностью порядка нескольких десятков периодов при отсутствии конформационных изменений. Квазиодномерное приближение неподвижных соседних цепей (см., например, статью [3] и ссылки в ней) дает возможность описать такой дефект как топологическое возбуждение солитонного типа [4] — локализованную нелинейную волну, распространяющуюся с постоянной дозвуковой скоростью вдоль цепи, изменяющую ее состояние после своего прохождения и способную таким образом обеспечивать быструю релаксацию в кристалле.

Приближенное аналитическое описание статических точечных дефектов в полиэтилене было предложено в [5], а в [6] проводилось их численное исследование методами

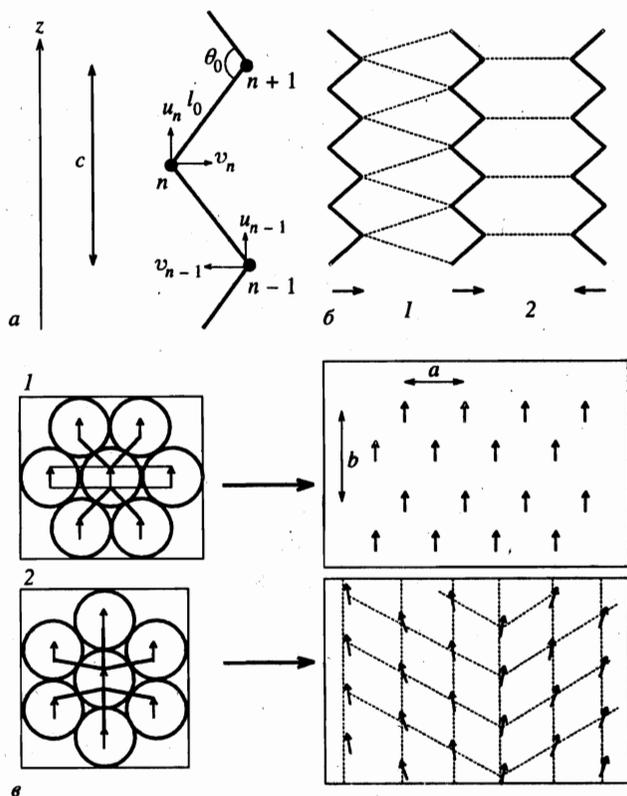


Рис. 1. Модель полимерного кристалла (полиэтилен с объединенными атомами): *a* — параметры цепи и локальные координаты атомов; *б* — два типа взаимного расположения соседних цепей в кристалле (длины пунктирных линий чуть меньше равновесного расстояния потенциала Ван дер Ваальса); *в* — равновесные конфигурации, возможные при упаковке плоских зигзагов: 1 — устойчивая, 2 — неустойчивая (изображена плоскость поперечного сечения молекул, стрелки показывают направление от ближайшего атома молекулы под плоскостью к ближайшему над плоскостью; толстые линии обозначают связь между молекулами типа 1 на рис. б, тонкие — типа 2 на рис. б)

молекулярной механики. Однако в этих работах не затронут вопрос о подвижности дефектов и, соответственно, их роли в релаксации кристалла. Недавно было получено численное решение задачи о дозвуковых солитонах в цепи полиэтилена, окруженной неподвижными соседними цепями [7]. Только в работе [8] проведено молекулярно-динамическое исследование поведения точечных дефектов кручения в кристалле полиэтилена (с подвижными молекулами первой координационной сферы) для модели «объединенных атомов» (CH_2 -группы заменяются точечными частицами). К сожалению, использование исходной неравновесной кристаллической структуры образца привело к необоснованному, как будет показано далее, выводу о несолитонном типе подвижности этого дефекта в кристалле.

Целью настоящей работы является исследование типа подвижности точечных структурных дефектов в рамках молекулярно-динамической модели полимерного кристалла с цепями простейшего вида (плоский трансзигзаг в приближении объединенных

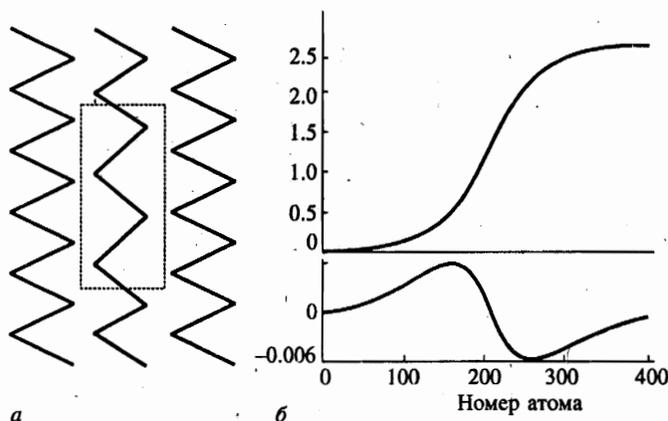


Рис. 2. Вакансия в цепи полимерного кристалла: *a* — вид дефекта (пунктиром обозначена область дефекта); *б* — продольные смещения от положений равновесия (в Å) атомов молекулы с дефектом (верхний график) и молекул первой координационной сферы (нижний график)

атомов, рис. 1а). Предварительно найдена равновесная конфигурация такого кристалла (рис. 1б, в). Мы ограничиваемся здесь анализом вакансий (рис. 2а) — простейших дефектов, которые могут существовать в цепи полимерного кристалла. Изучена также зависимость поведения дефектов от структуры кристалла.

2. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРНОГО КРИСТАЛЛА

Мы приняли следующую модель полимерного кристалла [9] (полиэтилен с объединенными атомами, см. рис. 1а): цепи представляют собой плоский трансизгаг; связи между атомами (точечными частицами массой m) абсолютно жесткие длиной l_0 ; энергии деформации валентных (θ_n) и конформационных (ϕ_n) углов имеют вид

$$U_3(\theta_n) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta_n - \theta_0)^2, \quad U_4(\phi_n) = \alpha + \beta \cos \phi_n + \gamma \cos 3\phi_n;$$

атомы, разделенные более чем двумя соседями или принадлежащие разным цепям, взаимодействуют по закону

$$U(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(R), & r \leq R, \\ 0, & r > R, \end{cases}$$

$U_{LJ}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ — потенциал Ленарда-Джонса с минимумом в точке $r_0 = 2^{1/6}\sigma$. И использованные численные значения констант сведены в табл. 1.

Мы приняли для модели кристалла периодические граничные условия во всех трех направлениях. Расчетная ячейка выбиралась в виде прямоугольного параллелепипеда. Для численного решения соответствующих классических уравнений Лагранжа первого рода использовался «*leap-frog*» алгоритм Верле [12] с учетом ограничений, накладываемых жесткими связями [13].

Периодические граничные условия в направлении вдоль оси молекул позволяют следить за динамикой солитона неограниченное время, а в плоскости поперечного сечения — не вводить нефизические граничные условия типа жестко закрепленной второй

Таблица 1

Параметры модельного кристалла

Параметр	Значение	Работа	Параметр	Значение	Работа
m	14 а.е.м.	—	β	1.675 кДж/моль	[10]
l_0	1.53 Å	[10]	γ	6.695 кДж/моль	[10]
θ_0	113°	[10]	ε	0.4937 кДж/моль	[11]
K_θ	331.37 кДж/моль	[10]	σ	3.8 Å	[11]
α	8.370 кДж/моль	[10]	$R = 2r_0$	8.531 Å	—

координационной сферы. Для того чтобы избежать воздействия солитона на самого себя, число молекул в расчетной ячейке выбиралось так, чтобы образ каждой молекулы находился не ближе чем в ее четвертой координационной сфере, а длина молекулы при протяженности солитона растяжения порядка 35 периодов цепи c полагалась равной $200c$ (в один период попадают две CH_2 -группы).

3. РАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ КРИСТАЛЛА ПОЛИЭТИЛЕНА В МОДЕЛИ С ОБЪЕДИНЕННЫМИ АТОМАМИ

При упаковке цепей в (механически) равновесную конфигурацию возможны два типа их взаимного расположения (рис. 1б). Первое из них устойчиво (1) и энергетически примерно в два раза более выгодно, чем второе (2), неустойчивое (седловая точка). Так как длина проекции молекулы на плоскость ее поперечного сечения равна $l_{\perp} = 0.843 \text{ Å}$, а радиус взаимодействия Ван дер Ваальса $r_0 = 4.265 \text{ Å} \approx 5l_{\perp}$, то упаковка молекул в кристалл будет близка к упаковке цилиндров. Теоретически мыслимы две разные (механически) равновесные конфигурации (см. рис. 1в). Обе имеют моноклинную ячейку и близкие энергии (на каждый атом приходится по шесть ван-дер-ваальсовых связей с атомами других цепей). Однако вторая оказывается неустойчивой и в результате релаксации расслаивается на два домена, каждый из которых соответствует первой конфигурации. Параметры устойчивой равновесной структуры a и b зависят от радиуса обрезания R . В табл. 2 приведены результаты их теоретической оценки (длина пунктирных линий на рис. 1б равна радиусу Ван дер Ваальса r_0) и данные, относящиеся к релаксации образцов при разных R . Период вдоль оси молекулы всегда равен $c = 2.554 \text{ Å}$. Плотность образца $\rho = 1.155 \text{ г/см}^3$.

Молекулярно-динамическое моделирование кристалла полиэтилена в модели объединенных атомов показало, что ни при каких значениях параметров ячейки нет локального минимума потенциальной энергии для орторомбической структуры. Численный эксперимент обнаруживает появление этого минимума только в модели полиэтилена, в которой CH_2 -группа моделируется тремя пространственно разделенными силовыми центрами. Таким образом, возможность существования орторомбической структуры в полиэтилене обусловлена присутствием боковых групп, а не формой скелета цепей.

Таблица 2

Параметры a и b (в Å) равновесной кристаллической конфигурации при разных радиусах обрезания R

Параметр	$R = r_0$ (оценка)	$R = 1.8r_0$	$R = 2r_0$
a	4.265	3.998	3.980
b	8.618	7.994	7.966

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИ ОЖИДАЕМЫЙ ХАРАКТЕР ДИНАМИКИ ВАКАНСИИ В ЦЕПИ ПОЛИМЕРНОГО КРИСТАЛЛА

Покажем, что простейшее описание динамики вакансии в цепи полимерного кристалла в приближении неподвижных соседей может быть сведено к уравнению синус-Гордон для продольных смещений u (см. рис. 1а) атомов цепи.

В самом деле, эффективный потенциал подложки получается в результате вычисления энергии кристалла со всеми закрепленными молекулами, кроме одной, при ее смещении вдоль оси. В устойчивой равновесной конфигурации кристалла он может быть аппроксимирован с точностью до двух процентов двумя гармониками:

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

с $A = 0.274$ кДж/моль.

Условие жесткости связей определяет зависимость между продольными и поперечными смещениями атомов u и v (см. рис. 1а). Переходя в лагранжиане системы к континуальному приближению (что оправдано в силу относительной слабости межмолекулярного взаимодействия) и пренебрегая дисперсией и нелинейностью, обусловленными внутримолекулярными взаимодействиями (о более точном континуальном описании см. в [14]), получим для поля продольных смещений $u(z, t)$ уравнение синус-Гордон с $K = K_0(2 \operatorname{tg}(\theta_0/2))^2$:

$$m u_{tt} - K u_{zz} + A \left(\frac{2\pi}{c} \right)^2 \sin \left(\frac{2\pi}{c} u \right) = 0.$$

Здесь K — жесткостный параметр цепи, так что $v_s = \sqrt{K/m}$ — скорость звука, а A характеризует высоту барьера между двумя соседними равновесными положениями атомов в потенциале подложки (1).

Уравнение синус-Гордон имеет хорошо известные солитонные решения, соответствующие вакансиям:

$$u(z, t) = \frac{c}{2\pi} 4 \operatorname{arctg} \exp \left(\frac{z - vt}{L} \right), \quad (2)$$

где v — скорость солитона ($v < v_s$), $L = L_0 \sqrt{1 - (v/v_s)^2}$, $L_0 = (c/2\pi) \sqrt{K/A}$ — полуширина неподвижного дефекта, тем большая, чем жестче цепь по отношению к подложке. Для наших значений констант (табл. 1) $v_s \approx 14.76$ км/с, $L_0 \approx 35(c/2)$.



Рис. 3. Динамика вакансий в равновесном кристалле: кривые 1, 2 — сохранение малых и средних (0.1 и 0.45 от скорости звука) скоростей движения дефектов в цепи, окруженной подвижными соседями, кривая 3 — замедление быстрого (0.9 от скорости звука) дефекта: переход на стационарный солитонный режим движения с меньшей скоростью (~ 0.6 от скорости звука)

Таким образом, вакансия (без разрыва ковалентных связей, рис. 2а) может перемещаться вдоль цепи с дозвуковой скоростью, сохраняя локализацию и не нарушая вне области дефекта кристаллическую структуру. Это означает, что в области значений скоростей, не слишком близких к скорости звука (при $v \rightarrow v_s$ уже нельзя пренебрегать ни дискретностью, ни внутримолекулярной нелинейностью — солитоны узкие), динамика вакансий должна быть солитонной. Однако этот вывод основан на квазиодномерном приближении неподвижных соседних цепей. Теперь нашей целью будет исследование динамики вакансий в кристалле со всеми подвижными цепями.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ ВАКАНСИЙ В ПОЛИМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ

Для рассматриваемой системы характерны следующие временные масштабы: время пробега звуком одного периода цепи $\approx 1.7 \cdot 10^{-2}$ пс, ширины солитона ≈ 1.22 пс; период колебаний атомов цепи в потенциале соседних цепей ≈ 1.39 пс.

В молекулярно-динамическом эксперименте мы задавали на одной из молекул отрелаксированного и охлажденного до температуры 0.1 К кристалла смещения и скорости атомов согласно приближенной аналитической формуле (2) и следили за эволюцией дефекта в течение длительного времени (порядка сотен пикосекунд). Почти мгновенно солитон принимал форму, точно соответствующую кристаллическому окружению. В образце с подвижными соседями присутствие вакансии в одной цепи вызывает появление неоднородностей во всех цепях первой координационной сферы — «теней» (см. рис. 2б), которые сопровождают дефект и при его движении. В численном эксперименте мы следили за скоростью движения центра масс цепи с дефектом v_{cm} , которая пересчитывается в скорость вакансии $v_{vac} = -(N/2)v_{cm}$ (N — число атомов в цепи). «Встраивание» дефекта в кристалл приводит (и при подвижных, и при неподвижных соседях) к возбуждению тепловых колебаний атомов (до температуры образца порядка нескольких кельвинов), поэтому на истинную величину скорости вакансии накладываются не имеющие к ней отношения быстрые колебания (рис. 3).

Опишем результаты моделирования эволюции вакансий с начальными скоростями 0.9, 0.45 и 0.1 от скорости звука (13.2, 6.6 и 1.5 км/с) в устойчиво равновесном кристалле (рис. 1в, 1). Если соседние молекулы закреплены, дефект при всех трех скоростях гладко движется вдоль цепи, практически не изменяя скорости в течение по крайней мере 100 пс. За это время он успевает пройти через 5186, 2593 и 576 периодов цепи соответственно. Когда все молекулы подвижны, характер динамики двух более медленных

дефектов не изменяется (см. рис. 3). Только у самого быстрого дефекта скорость медленно убывает, снижаясь за время 400 пс до величины ≈ 0.6 от скорости звука (9 км/с). Таким образом, подвижность окружающих цепей не оказывает влияния на поведение вакансий, движущихся с малыми и средними скоростями, но приводит к замедлению быстрых дефектов до средних скоростей, не изменяя солитонного типа их динамики.

Такое замедление происходит не из-за излучения дефектом энергии в цепь, по которой он движется, вследствие проявления эффектов дискретности при возрастании скорости дефекта [15]: для $v = 0.9v_s$ полуширина L солитонов еще достаточно велика, $L \approx 15(c/2)$ (см. (2)). По-видимому, причина замедления быстрых дефектов в кристалле заключается в их более интенсивном взаимодействии с подвижными молекулами соседних цепей. Этот эффект ранее не наблюдался и требует отдельного теоретического и численного изучения.

Отметим, что конфигурация кристаллического окружения не влияет на характер динамики дефекта в цепи, если соседние цепи закреплены, но кардинально изменяет его при подвижных соседних цепях. А именно, в неравновесных или неустойчивых структурах (например, неравновесной орторомбической структуре в модели полиэтилена с объединенными атомами [8] или неустойчивой моноклинной рис. 1в, 2), требующих для релаксации поворота цепей, вакансия быстро тормозится. Например, в последнем случае вакансия с начальной скоростью 4.6 км/с останавливается за время порядка 10 пс, пройдя около 100 периодов цепи. Начало подобного торможения, по-видимому, и наблюдалось в [8], на основании чего был сделан необоснованный вывод о несолитонном характере динамики дефекта кручения. В молекуле на границе двух доменов в отрелаксированном расслоившемся образце (рис. 1в, 2) точечные дефекты тоже тормозятся, изменяя структуру границы между доменами.

Таким образом, в равновесном полимерном кристалле вакансии, обусловленные локализованной деформацией растяжения цепи, обладают подвижностью солитонного типа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 98-03-33366а и 97-02-17825а)

Литература

1. R. H. Boyd, *Polymer* **26**, 323 (1985).
2. R. H. Boyd, *Polymer* **26**, 1123 (1985).
3. В. В. Гинзбург, Л. И. Маневич, Н. Г. Рывкина, *Механика композитных материалов* № 2, 249 (1991).
4. *Солитоны в действии*, ред. К. Лонгрен, Э. Скотт, Мир, Москва (1981).
5. В. В. Гинзбург, Л. И. Маневич, *ФТТ* **32**, 2414 (1990).
6. D. H. Reneker and J. Mazur, *Polymer* **29**, 3 (1988).
7. Л. И. Маневич, А. В. Савин, *Высокомолекулярные соединения А* **140**, 788 (1998).
8. D. W. Noid, B. G. Sumpter, and B. Wunderlich, *Macromolecules* **24**, 4148 (1991).
9. Н. К. Балабаев, О. В. Гендельман, М. А. Мазо, Л. И. Маневич, *ЖФХ* **69**, 24 (1995).
10. D. W. Noid, B. G. Sumpter, and B. Wunderlich, *Macromolecules* **23**, 664 (1990).
11. D. Rigby and R. J. Roe, *Macromolecules* **22**, 2259 (1989).
12. M. P. Allen and P. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
13. P. G. Khalatur, N. K. Balabaev, and A. S. Pavlov, *Molec. Phys.* **59**, 753 (1986).
14. L. I. Manevitch and A. V. Savin, *Phys. Rev. E* **55**, 4713 (1997).
15. M. Peyrard and M. D. Kruskal, *Physica D* **14**, 88 (1984).