

УДК 548.4 : 547.219

© 1990

О ВАКАНСИЯХ В КРИСТАЛЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

В. В. Гинзбург, Л. И. Маневич

Получены приближенные уравнения равновесия кристалла полиэтилена, учитывающие ангармонизм межмолекулярного взаимодействия. Методом последовательных приближений доказано существование локализованных решений этих уравнений, описывающих простейшие структурные дефекты — вакансии. Построены две асимптотики, соответствующие ядру дефекта, где ангармонизм весьма существен, и удаленным от ядра областям, где могут быть использованы линеаризованные уравнения равновесия в континуальном приближении.

Построение нелинейных уравнений движения и равновесия полимерных кристаллов требует аналитического представления потенциалов межмолекулярного взаимодействия. В ряде работ [1, 2] исследовались поверхности потенциальной энергии для различных режимов движения цепей в кристалле полиэтилена орторомбической структуры. В частности, рассматривались синхронное вращение цепей и вращение одной цепи в поле неподвижных соседей. В обоих случаях были получены весьма сложные зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия от угла поворота; к тому же вид поверхности потенциальной энергии существенно зависит от параметров водород-водородного потенциала взаимодействия. Поэтому описать аналитически эту поверхность даже для движения цепи в поле неподвижных соседей не удавалось и исследование локализованных на одной цепи дефектов кристалла проводилось лишь численно.

Проблема заключается еще и в том, что локализация дефекта преимущественно на одной цепи, строго говоря, требует доказательства. Ясно, что атомы на соседних цепях также испытывают некоторые смещения. Доказательство малости этих смещений и затухания их по мере удаления от ядра дефекта возможно лишь при использовании некоторых модельных потенциалов взаимодействия цепей.

В статье [3], посвященной анализу структурных переходов в парафинах, была сделана первая попытка записать феноменологический потенциал межцепочечного взаимодействия на основе как данных численного моделирования, так и симметричных соображений. Полученные результаты учитываются в настоящей работе.

1. П р и б л и ж е н и е « н е п о д в и ж н ы х с о с е д е й ».

Рассмотрим идеальный орторомбический кристалл полиэтилена (см. рисунок). Примем следующие предположения: 1) каждая цепь существенно взаимодействует лишь с четырьмя ближайшими соседями, 2) оси всех цепей закреплены, 3) нет конформационных переходов.

Имея в виду анализ низкоэнергетических возбуждений, энергию внутримолекулярного взаимодействия запишем в гармоническом приближении

$$U_{\text{вн}} = \sum_n \left(\frac{k_1}{2} (\Phi_n - \Phi_{n-1})^2 + \frac{k_2}{2} \left[\frac{z_n - z_{n-1}}{c_0/2} \right]^2 \right), \quad (1)$$

где z_n — смещение n -й CH_2 -группы параллельно оси z ; Φ_n — угол отклонения n -й CH_2 -группы от положения равновесия в плоскости, перпендикулярной оси z ; $c_0 = 2.54 \text{ \AA}$.

Изучим теперь потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрим случай, когда окружение выбранной цепи неподвижно (приближение неподвижных соседей). Тогда потенциальная энергия является функцией только от двух переменных Φ и z . При этом она обладает следующими особенностями: 1) состояния с $\Phi=0, z=0$ и $\Phi=\pi, z=1.27 \text{ \AA}$ эквивалентны; 2) потенциал $V(\Phi)$ при $\Phi=0$ четырехъямный.

Простейший потенциал, удовлетворяющий этим требованиям, имеет вид

$$V(\Phi, Z) = a(1 - \cos \Phi \cos(2\pi z/c_0)) + b(1 - \cos 4\Phi) + c(1 - \cos 2\Phi). \quad (2)$$

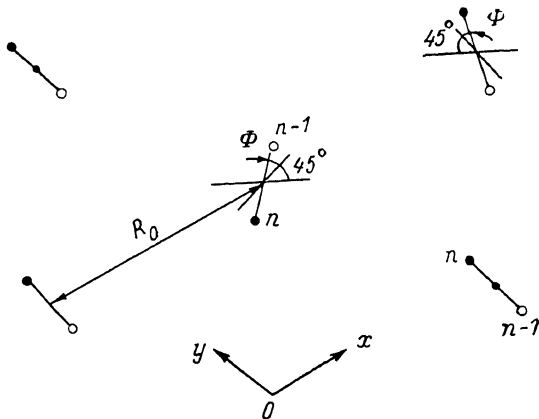
Выражения (1), (2) дают возможность записать уравнения равновесия в приближении неподвижных соседей. Переходя к континуальному описанию вдоль цепи, имеем

$$\begin{aligned} -k_1 \Phi_{ss} + a \sin \Phi \cos w + \\ + 2c \sin 2\Phi + 4b \sin 4\Phi = 0, \\ -k_2 w_{ss} + a \sin w \cos \Phi = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где $w = 2\pi z/c_0$, $k_1 = 1.05 \cdot 10^3$,
 $k_2 = 4.4 \cdot 10^3$ кДж/моль.

Структура орторомбического кристалла полиэтилена. Проекция на плоскость, перпендикулярную оси z .

Темные кружки — CH_2 -группы с номером n , светлые — с номером $n-1$. Φ — угол отклонения CH_2 -группы от положения равновесия в плоскости рисунка.



Решения этой системы подробно описаны в работе [4], где получены, в частности, два дефекта типа вакансий. Первый из них можно рассматривать как кинк по w при условии, что $\Phi=0$. Такой дефект называется бивакансией и может интерпретироваться как удаление из кристалла двух CH_2 -групп. Это решение имеет следующий вид

$$w = 4 \arctg \exp(s \sqrt{a/k_2}). \quad (4)$$

Энергия дефекта равна 117 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными численного моделирования [5].

Второй дефект можно назвать вакансией и интерпретировать как удаление из кристалла одной CH_2 -группы. При этом половина цепи должна повернуться на угол π , чтобы встроиться в кристалл. Соответствующее решение в первом приближении представляется в виде двух совместных кинков по Φ, w

$$\begin{aligned} \Phi &= \pi/2 + \arcsin[\sqrt{\varepsilon} \operatorname{th}(\tau s) / \sqrt{1 + \varepsilon - \operatorname{th}^2(\tau s)}], \\ w &= 4 \arctg[\operatorname{tg}(\pi/8) \exp(s \sqrt{a/k_2})], \quad s \leq 0, \\ w &= \pi - 4 \arctg[\operatorname{tg}(\pi/8) \exp(-s \sqrt{a/k_2})], \quad s > 0, \\ \tau &= 4 \sqrt{b/k_1} \sqrt{1 + \varepsilon}, \quad \varepsilon = \sqrt{c/4B}. \end{aligned} \quad (5)$$

Энергия дефекта составляет 73 кДж/моль, что также удовлетворительно согласуется с данными [5].

Описанный подход позволяет достаточно хорошо оценивать энергии дефектов, смещения и повороты атомов центральной (возмущенной) цепи. В то же время он не может считаться вполне оправданным, пока не доказана преимущественная локализация возмущения на одной цепи. Иначе говоря, необходимо учесть возможные смещения и повороты атомов соседних цепей и доказывать их малость. Этому и посвящен следующий раздел статьи.

2. Потенциалы парного взаимодействия. Смещения на первой координационной сфере

В работе [3] для случая $z=0$ был предложен модельный потенциал парного взаимодействия следующего вида (в пересчете на одну CH_2 -группу):

$$W(1, 2) = \frac{a}{4}(1 - \cos(\Phi_1 - \Phi_2)) + \frac{b}{4}(1 - \cos 4(\Phi_1 - \Phi_2)) + \frac{c}{4}(1 - \cos 2(\Phi_1 + \Phi_2)). \quad (6)$$

Такая форма потенциала диктовалась как симметричными соображениями, так и требованием перехода к форме (2) при $\Phi_2=0$. Учет смещений вдоль оси z может быть произведен простейшим образом путем следующей модификации потенциала:

$$W(1, 2) = \frac{a}{4}(1 - \cos(\Phi_1 - \Phi_2) \cos(w_1 - w_2)) + \frac{b}{4}(1 - \cos 4(\Phi_1 - \Phi_2)) + \frac{c}{4}(1 - \cos 2(\Phi_1 - \Phi_2)). \quad (7)$$

В настоящей работе мы, однако, будем использовать не потенциал (7), а более симметричный потенциал вида

$$W(1, 2) = \frac{a}{4}(1 - \cos(\Phi_1 - \Phi_2) \cos(w_1 - w_2)) + \frac{b}{4}(1 - \cos 4\Phi_1 \cos 4\Phi_2) + \frac{c}{4}(1 - \cos 2\Phi_1 \cos 2\Phi_2). \quad (7a)$$

Значения коэффициентов (кДж/моль); $a=0.74$, $b=1.55$, $c=0.16$.

Гамильтониан системы запишется в виде

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \int ds U_{\text{вн}}(w_{\mathbf{k}}(s), \Phi_{\mathbf{k}}(s)) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} \int ds W(\Phi_{\mathbf{k}}(s), w_{\mathbf{k}}(s), \Phi_{\mathbf{k}+\delta}(s), w_{\mathbf{k}+\delta}(s)). \quad (8)$$

Отсюда следует форма уравнений Эйлера—Лагранжа

$$\begin{aligned} -k_1(\Phi_{ss})_{\mathbf{k}} + a \sum_{\delta} \sin(\Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}+\delta}) \cos(w_{\mathbf{k}} - w_{\mathbf{k}+\delta}) + 4b \sum_{\delta} \sin 4\Phi_{\mathbf{k}} \cos 4\Phi_{\mathbf{k}+\delta} + \\ + 2c \sum_{\delta} \sin 2\Phi_{\mathbf{k}} \cos 2\Phi_{\mathbf{k}+\delta} = 0, \\ -k_2(w_{ss})_{\mathbf{k}} + a \sum_{\delta} \sin(w_{\mathbf{k}} - w_{\mathbf{k}+\delta}) \cos(\Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}+\delta}) = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где суммирование по δ означает суммирование по четырем ближайшим соседям.

Точное решение этой системы уравнений в конечных разностях не представляется возможным. Поэтому целесообразно рассматривать две асимптотики. В первом случае (ядро дефекта) рассматриваются только возмущенная цепь, первая и вторая координационные сферы. Во втором случае изучаются области, удаленные от ядра дефекта, и можно применять линейную теорию упругости.

Рассмотрим вначале дефект, называемый бивакансией (случай $\Phi(s)=0$). Обозначим смещение в направлении оси z на возмущенной цепи через $v(s)$, на первой координационной сфере — через $u(s)$, на второй — через $q(s)$. Обрывая на этом систему (9), получим

$$\begin{aligned} -k_2 v_{ss} + a \sin(v - u) = 0, \quad -k_2 u_{ss} + \frac{a}{4} \sin(u + v) + \frac{3}{4} a \sin(u - q) = 0, \\ -k_2 q_{ss} + \frac{a}{4} \sin(q - u) + \frac{3}{4} a \sin q = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

В нулевом приближении положим $u=q=0$; тогда зависимость $v(s)$ получается из уравнения приближения неподвижных соседей и дается

формулой (4). Однако функция $v(s)$ правильно описывает смещения атомов центральной цепи лишь при $s \rightarrow 0$; асимптотика $v(s) \sim \exp(-\alpha |s|)$ при $s \rightarrow \pm\infty$ не может реализоваться.

В первом приближении запишем уравнения для функции $u(s)$, полагая $q=0$. Функцию $v(s)$ упрощенно представим в виде

$$v = \begin{cases} \pi + 2s \frac{a}{k_2}, & |s| \leq \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{k_2}{a}}, \\ 0, & |s| > \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{k_2}{a}}. \end{cases} \quad (11)$$

Считая u малым, линеаризуем уравнения для u . Тогда u должна удовлетворять следующей системе:

$$\begin{aligned} -k_2 u_{ss} - \frac{1}{4} a \sin\left(2s \sqrt{\frac{a}{k_2}}\right) - \frac{1}{4} a \cos\left(2s \sqrt{\frac{a}{k_2}}\right) u + \frac{3}{4} au &= 0, & |s| \leq \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{k_2}{a}}, \\ u &= 0, & |s| > \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{k_2}{a}}. \end{aligned} \quad (12)$$

В интервале $(-\pi/2 \sqrt{k_2/a}, \pi/2 \sqrt{k_2/a})$ функция $u(s)$ может быть представлена в виде ряда

$$u = \alpha \sin(2s \sqrt{a/k_2}) + \beta \sin(4s \sqrt{a/k_2}) + \dots \quad (13)$$

Вычисления указывают на быстрое убывание коэффициентов разложения, $\alpha = -1/19$, $\beta = 1/268$. Тем самым показано, что линеаризация была законна и что смещения на первой координационной сфере достаточно малы, чтобы можно было применять метод неподвижных соседей. Смещения на второй координационной сфере, как легко показать, существенно меньше, чем на первой.

Рассмотрим теперь второй дефект — вакансию. В этом случае существенны и смещения, и повороты. Обозначим угол поворота на исходной цепи через $\Phi(s)$, на первой координационной сфере — через $\psi(s)$, на второй — через $\omega(s)$. При этом Φ и ω отсчитываются против часовой стрелки, а ψ — по часовой стрелке.

В нулевом приближении u, q, ψ, ω равны нулю, Φ и v даются формулами (5). В первом приближении по аналогии с предыдущим случаем заменяем Φ и v кусочно-непрерывными функциями; для u и ψ получаем систему следующего вида:

$$\begin{aligned} -k_1 \psi_{ss} + \frac{3}{4} a \psi + 12b\psi + 3c\psi + \frac{a}{4} (\psi \sin(\alpha_1 s) + \cos(\alpha_1 s)) (\sin(\alpha_2 s) - u \cos(\alpha_2 s)) + \\ + 4b\psi \cos(4\alpha_1 s) - c\psi \cos(2\alpha_1 s) &= 0, \\ -k_2 u_{ss} + \frac{3}{4} au + \frac{a}{4} (u \sin(\alpha_2 s) + \cos(\alpha_2 s)) (\sin(\alpha_1 s) - \psi \cos(\alpha_1 s)) &= 0 \quad (|s| < \pi/2\alpha_1), \\ u = \varphi = 0, & \quad |s| > \pi/2\alpha_2, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\alpha_1 = 4\sqrt{b/k_1} \sqrt{\varepsilon/(1+\varepsilon)}$, $\alpha_2 = 4\sqrt{a/k_2}$.

Решение ищем в виде рядов

$$\begin{aligned} \psi &= \alpha \sin(\alpha_1 s) \cos(\alpha_2 s) + \beta \sin(\alpha_2 s) \cos(\alpha_1 s) + \dots, & |s| < \pi/2\alpha_1, \\ u &= \gamma \sin(\alpha_1 s) \cos(\alpha_2 s) + \delta \sin(\alpha_2 s) \cos(\alpha_1 s) + \dots, & |s| < \pi/2\alpha_1, \\ u = \psi &= 0, & |s| > \pi/2\alpha_2. \end{aligned} \quad (15)$$

Вычисления дают следующие значения коэффициентов: $\alpha = -0.02$, $\beta = 0.005$, $\gamma = 0.01$, $\delta = -0.04$.

Смещения и повороты атомов на первой координационной сфере существенно меньше, чем на исходной цепи. Тем самым показана правомерность использования метода неподвижных соседей и в этом случае.

3. Связь с теорией упругости. Предел больших расстояний от ядра дефекта

На больших расстояниях от ядра дефекта углы и смещения достаточно малы, поэтому можно, во-первых, линеаризовать уравнения (9) и, во-вторых, перейти от конечных разностей к производным по координатам x и y . Пусть R_0 — расстояние между осями цепей (см. рисунок). Введем обозначения: $X=x/R_0$, $Y=y/R_0$. Тогда уравнения (9) примут вид

$$k_1 \Phi_{,ss} + \frac{a}{2} (\Phi_{,XX} + \Phi_{,YY}) = (4b + c) \Phi, \quad k_2 w_{,ss} + \frac{a}{2} (w_{,XX} + w_{,YY}) = 0. \quad (16)$$

Уравнения для функций $\Phi(X, Y, s)$ и $w(X, Y, s)$ разделились: для Φ получено уравнение Гельмгольца, для w — уравнение Лапласа. Рассмотрим отдельно случаи вакансии и бивакансии.

а) **Бивакансия** ($\Phi=0$). Проведем замену переменных $Z = s \sqrt{a/2k_2}$, тогда уравнение для w запишется в простом виде $\Delta w = 0$. Краевые условия: $w|_{Z=0} = 0$, $w|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 0$. В точке $(0, 0, 0)$ решение должно иметь особенность. В результате для w получим

$$w = A \frac{\sin \theta}{R^2}, \quad (17)$$

где $R^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$, $\theta = \arctg(z/\sqrt{X^2 + Y^2})$. Константа A подбирается таким образом, чтобы решение (17) давало верные значения деформаций вблизи ядра на первой координационной сфере. Окончательно $A = -0.15$.

Упругая энергия кристалла, обусловленная появлением бивакансии, равна

$$\begin{aligned} \epsilon_y &= \sqrt{\frac{k_2 a}{2}} \int dX dY dZ \frac{(\nabla w)^2}{2} \approx \sqrt{\frac{k_2 a}{2}} \int_1^\infty 2\pi R^2 dR \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (-\cos \theta) d\theta \left[w_R^2 + \frac{w_0^2}{R^2} \right] \approx \\ &\approx 0.2 \sqrt{\frac{k_2 a}{2}} \approx 3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (18)$$

Нетрудно заметить, что энергия упругих деформаций удаленных от ядра областей кристалла существенно меньше энергии ядра, поэтому оценка энергии дефекта в рамках метода неподвижных соседей не приводит к большим погрешностям.

б) **Вакансия**. Уравнение для w не меняется, уравнение же для Φ записывается в виде

$$\Phi_{,XX} + \Phi_{,YY} + \Phi_{,ZZ} = \frac{8b + 2c}{a} \Phi, \quad (19)$$

где $Z = s \sqrt{a/2k_1}$, или

$$\Delta' \Phi \equiv \Phi_{,X'X'} + \Phi_{,Y'Y'} + \Phi_{,Z'Z'} = \Phi, \quad (20)$$

где

$$X' = X \sqrt{(8b + 2c)/a}, \quad Y' = Y \sqrt{(8b + 2c)/a}, \quad Z' = Z \sqrt{(8b + 2c)/a}.$$

Решение ищется в виде функции, убывающей при $R' \rightarrow \infty$ и имеющей особенность в точке $(0, 0, 0)$. Кроме того, $\Phi|_{Z'=0} \approx 0$. Такое решение представимо в виде (рассматриваются асимптотики)

$$\Phi = B \begin{cases} e^{1-R'} \sin \theta, & R' \gg 1, \\ \sin \theta / R'^2, & R' < 1, \end{cases} \quad (21)$$

где константа B подбирается таким образом, чтобы решение (21) давало верные значения углов поворота на первой координационной сфере вблизи ядра дефекта, $B = -0.06$.

Смещения по-прежнему описываются формулой (17), но коэффициент A уже другой, $A = -0.1$.

Упругая энергия кристалла, обусловленная появлением вакансии, оценивается следующим образом:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma} &= \int dXdYdS \left[\frac{k_1}{2} \Phi_s^2 + \frac{k_2}{2} w_s^2 + \frac{a}{2} [(\nabla_2 \Phi)^2 + (\nabla_2 w)^2] + (4b + c) \frac{\Phi^2}{2} \right] = \\ &= 2\pi \int_1^{\infty} R^2 dR \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (-\cos \theta) d\theta \sqrt{\frac{k_2 a}{2}} \left(w_R^2 + \frac{w_0^2}{R^2} \right) + 2\pi \int_0^{\infty} R^2 dR \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (-\cos \theta') \times \\ &\quad \times d\theta' \sqrt{\frac{k_1 a}{2}} \left(\Phi_R^2 + \frac{\Phi_0^2}{R^2} \right) \approx 5.6 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

где $\nabla_2 = (\partial/\partial X, \partial/\partial Y)$. Эта энергия также существенно меньше энергии ядра, поэтому для вакансии метод неподвижных соседей также дает хорошую оценку энергии дефекта.

Предложенный реалистичный потенциал межмолекулярного взаимодействия в кристалле полиэтилена допускает аналитическое решение соответствующих уравнений движения и равновесия. Получающиеся при этом результаты удовлетворительно согласуются с данными численного моделирования, базирующимися на использовании непосредственно потенциалов Н—Н и С—Н взаимодействия (типа потенциала Леннард—Джонса).

Предложенный подход позволил аналитически описать как область ядра дефекта, так и области, удаленные от ядра. Последнее делает возможным изучение взаимодействия подобных дефектов.

Использование модельных потенциалов межмолекулярного взаимодействия позволяет выйти за рамки квазиодномерности, рассматривать двумерные и трехмерные возбуждения. Это должно сыграть важную роль в изучении механики, термодинамики и кинетики полимерных кристаллов.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. Г. Рывкиной за ценное обсуждение.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] McCullough R. L. // J. Macromol. Sci. B. Phys. 1974. V. 9. N 1. P. 97—140.
- [2] Syi J.-L., Mansfield M. L. // Polymer. 1988. V. 29. N 6. P. 987—997.
- [3] Гинзбург В. В., Маневич Л. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 143—150.
- [4] Manevitch L. I., Ruvkina N. G. // Nonlinear World. Proc. IV Intern. Workshop on Nonlinear and Turbulent Processes in Physics. Kiev, 1989. V. 1. P. 151—154.
- [5] Reneker D. H., Mazur J. // Polymer. 1988. V. 29. N 6. P. 3—13.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
20 марта 1990 г.