

ДИФФУЗИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ СОЛИТОНОВ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ α_c -РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ

Е. А. Зубова^{a}, Н. К. Балабаев^b, Л. И. Маневич^a*

^a *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^b *Институт математических проблем биологии Российской академии наук
142292, Пущино, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 15 ноября 2001 г.

С использованием молекулярно-динамического моделирования оценены эффективная масса, а также коэффициенты диффузии и трения точечных дефектов в макромолекулярной цепи кристаллического полиэтилена. Проведено сравнение с теоретическими предсказаниями массы и кинетических коэффициентов для топологических солитонов, с которыми идентифицируются эти дефекты. На основе полученных результатов обсуждается солитонная модель диэлектрической α_c -релаксации в слабо окисленном полиэтилене.

PACS: 05.45.Yv, 05.70.Ln, 66.30.Lw, 77.22.Gm

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что релаксационные свойства и особенности фазовых переходов в твердых телах определяются энергетическими характеристиками и типом динамики структурных дефектов. В последние десятилетия, начиная с работы [1], они стали идентифицироваться с топологическими солитонами. Более точно, в работе [1] было показано, что при определенных приближениях для простейшей модели кристалла — линейной цепи связанных гукковскими пружинами атомов в потенциале «подложки» — свободная энергия может быть представлена в виде суммы вкладов от фононов и топологических солитоноподобных возбуждений, не взаимодействующих между собой. В наиболее простых случаях (модели синус-Гордон и ϕ^4) удалось точно рассчитать ангармонический вклад в теплоемкость [2, 3]. В то же время проблема расчета кинетических коэффициентов, определяющих диффузионную подвижность и трение солитонов, даже в таких простейших модельных системах изучена в гораздо меньшей степени, а полученные численные результаты требуют дальней-

шего анализа и осмысления (подробнее см. разд. 4). Но даже подобная ограниченная информация отсутствует для более реалистичных моделей кристаллов.

В ряду кристаллических тел полимерные кристаллы занимают особое место из-за их ярко выраженной анизотропии и гибкости макромолекулярных цепей. Эти особенности проявляются в необычных с точки зрения стандартной физики твердого тела механизмах протекания различных физических процессов. Свообразны уже сами типы структурных дефектов, обеспечивающих внутрикристаллическую подвижность с большими деформациями решетки. Если ограничиться точечными дефектами, то наряду с вакансиями, вызванными разрывами цепей, существуют вакансии, обусловленные большими локализованными деформациями валентных углов, а также комбинированные дефекты растяжения и кручения, сжатия и кручения полимерной цепи. Кроме того, в отличие от их известных аналогов, точечные дефекты в полимерных кристаллах могут обладать солитонным типом подвижности, что приводит к особым закономерностям в протекающих с их участием физических процессах (диэлектрической релаксации, переносе тепла, расплавлении).

Диэлектрические измерения в полимерах могут

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

служить хорошим инструментом для изучения молекулярной подвижности в этих веществах. В твердых аморфных полимерах, полярные боковые группы которых жестко связаны с цепью, как правило, наблюдаются два пика диэлектрических потерь (при сканировании по температуре на одной частоте) [4]. Низкотемпературный β -пик обычно связывают с возбуждением локальных крутильных мод, а высокотемпературный α_a -пик — с подвижностью больших сегментов цепей. Последний является индикатором процесса стеклования [5]. Для ряда аморфно-кристаллических полимеров в образцах с большой степенью кристалличности наблюдается еще один пик в области высоких температур вблизи точки плавления, впервые обнаруженный Михайловым для слабо окисленного полиэтилена [6]. Этот пик (α_c -релаксация) наблюдается также в политрифторхлорэтилене [7] и поливинилиденфториде [8].

В результате осмысления последующих экспериментов (см. обзоры [4, 9] и ссылки в них) в 1980 году независимо в работах Мансфилда [10] и Скинера и Волинса [11] было высказано предположение, что этот пик может быть обусловлен диффузией в цепях кристаллической фракции солитонподобных возбуждений шириной в несколько десятков CH_2 -групп: кинков кручения цепи на 180° с растяжением или сжатием на полпериода цепи (чтобы вне области кинка сохранялся кристаллографический порядок).

Эта гипотеза объясняет ряд наблюдаемых особенностей процесса, которые не описываются другими теориями (см. Приложение А). Однако конкретная модель релаксации [12], построенная на основе гипотезы кинков, потребовала введения ряда подгоночных параметров, величина одного из которых (эффективного коэффициента трения кинков γ), вычисленная по имеющимся экспериментальным данным, оказалась на пять порядков меньше его теоретической оценки (см. разд. 4) для модели ϕ^4 , которая может рассматриваться как простейшая модель полимерной цепи в кристалле. Последующее молекулярно-динамическое моделирование поведения кинка в упрощенной модели (цепь связанных гуксовскими пружинками атомов на синусоидальной подложке [13]) подтвердило, что коэффициент трения γ слишком велик, чтобы модель кинков [12] давала хотя бы правильный порядок величины для центральной частоты процесса. Таким образом, при отсутствии других гипотез теоретическое объяснение диэлектрической α_c -релаксации в конце 80-х годов зашло в тупик.

В настоящей работе предложено решение возник-

шей проблемы. При помощи трехмерной молекулярно-динамической модели простейшего полимерного кристалла из зигзагообразных цепей исследован процесс диффузии кинка кручения с растяжением и (для сравнения) вакансии (кинка чистого растяжения на период цепи) в цепи кристалла. Получены оценки массы, коэффициента трения и коэффициента диффузии для кинка кручения с растяжением при температуре $T = 300$ К и давлении $p = 3.5$ кбар. Проведено сравнение этих величин с теоретическими моделями. Показано, что гипотеза кинков может оказаться справедливой для процесса диэлектрической α_c -релаксации при условии отказа от одного из допущений модели [11, 12].

2. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРНОГО КРИСТАЛЛА (ПОЛИЭТИЛЕН С «ОБЪЕДИНЕННЫМИ» АТОМАМИ)

Для наших целей достаточно использовать наиболее простую трехмерную динамическую модель полимерного кристалла из зигзагообразных цепей, допускающих топологические кинки кручения с растяжением (или сжатием). Такая модель была нами ранее разработана [14] для изучения динамики точечных структурных дефектов [15, 16].

Эта модель полиэтилена с объединенными атомами (см. рис. 1): цепь представляет собой плоский трансзигзаг; связи между атомами (точечными частицами массой m) абсолютно жесткие длиной l_0 ;

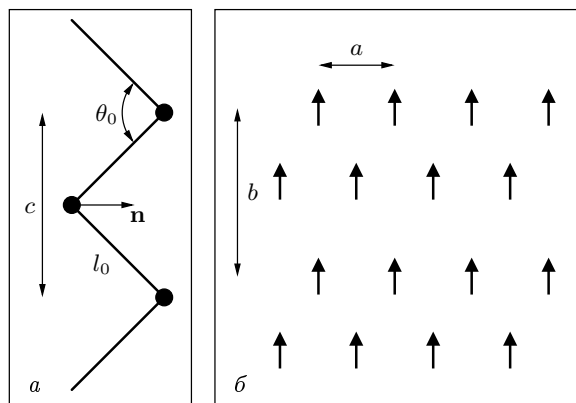


Рис. 1. Модельный полимерный кристалл (полиэтилен с объединенными атомами): а) параметры плоской зигзагообразной цепи и б) плоскость поперечного сечения равновесного кристалла (стрелки показывают направление от ближайшего атома молекулы под плоскостью к ближайшему над плоскостью)

энергии деформации валентных θ_n и конформационных τ_n углов имеют вид

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

$$U_4(\tau_n) = K_0 + K_1 \cos(\tau_n) + K_3 \cos(3\tau_n), \quad (2)$$

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

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

где $U_{LJ}(r) = 4\epsilon ((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6)$ — потенциал Леннарда-Джонса с минимумом в точке $r_0 = 2^{1/6}\sigma$. Исползованные численные значения констант сведены в таблицу. 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 алгоритм Верле (leap-frog) [19] с учетом ограничений, накладываемых жесткими связями [20]. Периодические граничные условия в направлении оси молекул позволяют следить за динамикой дефекта неограниченное время, а в плоскости поперечного сечения — не вводить нефизические граничные условия типа жестко закрепленной второй координационной сферы.

Поскольку длина проекции молекулы на плоскость ее поперечного сечения равна $l_\perp \approx 0.843 \text{ \AA}$, а ван-дер-ваальсовы радиусы объединенных атомов $r_0 \approx 4.265 \text{ \AA} \approx 5l_\perp$, упаковка таких плоских зигзагов в кристалл при $T = 0$ близка к упаковке цилиндров (рис. 1б).

3. ДИФФУЗИЯ КИНКОВ В ЦЕПИ НАГРЕТОГО ПОЛИМЕРНОГО КРИСТАЛЛА: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Расчетная ячейка содержала 30 молекул, 29 из которых были построены из 400 CH_2 -групп, а одна — из 398 (при изучении диффузии вакансии звена) или 399 с поворотом на 180° (при изучении диффузии дефекта кручения с растяжением). Такая длина молекулы достаточна, чтобы избежать воздействия солитона на самого себя при наложении вдоль цепей периодических граничных условий (протяженность дефекта порядка 70 CH_2 -групп).

При помощи термостата Берендсена [19] образец нагревался до требуемой температуры и релаксировал при этой температуре и постоянном давлении до равновесного состояния, когда средние значения параметров ячейки переставали изменяться. Равновесные значения параметров ячейки a , b и c (см. рис. 1) при температуре $T = 300 \text{ К}$ и давлениях $p = 0$ и $p = 3.5$ кбар равны соответственно $\{4.24 \text{ \AA}; 8.00 \text{ \AA}; 2.53 \text{ \AA}\}$ и $\{4.12 \text{ \AA}; 7.85 \text{ \AA}; 2.53 \text{ \AA}\}$. После релаксации внешний термостат отключался и фиксировался объем изолированного образца. Далее изучалась диффузия точечного дефекта в термически возбужденной цепи, естественным термостатом для которой служили нагретые соседние цепи кристалла. Мы убедились в том, что температура образца сохраняется с достаточной точностью.

В численном эксперименте мы следили за изменением положения $Z_{cm}(t)$ центра масс периодического фрагмента (первоначально расположенного в расчетной ячейке) бесконечной цепи с дефектом. Эта величина легко пересчитывается в смещение $\Delta Z(t; t_0)$ дефекта за время t с момента t_0 :

$$\Delta Z(t; t_0) = -\frac{N}{\Delta N} (Z_{cm}(t + t_0) - Z_{cm}(t_0)), \quad (3)$$

где N — число атомов в цепи без дефекта, ΔN — число частиц, удаленных из цепи при формировании дефекта ($\Delta N = 1$ для дефекта кручения с растяжением и $\Delta N = 2$ для дефекта чистого растяжения). На рис. 2 представлены кривые зависимости смещения дефектов чистого растяжения $\Delta Z_{tensile}(t; t_0)$ и кручения с растяжением $\Delta Z_{twist}(t; t_0)$ от времени t .

На рис. 3 показан средний квадрат смещения центра масс цепи с дефектом $\langle (Z_{cm}(t + t_0) - Z_{cm}(t_0))^2 \rangle_{t_0}$ в зависимости от времени t (усреднение проводилось вдоль траектории по точке начала отсчета времени t_0) для дефектов чистого растяжения и кручения с растяжением. На рисунке видно, что через время, меньшее $\tau_1 \sim 2$ пс, полученные кривые начинают колебаться около прямых линий, что сразу дает грубую нижнюю оценку для коэффициента трения кинка, $\gamma_{bottom} \sim 1/\tau_1 \sim 0.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Коэффициенты диффузии для обоих дефектов, рассчитанные из угла наклона упомянутых прямых, совпадают в пределах ошибки измерений и оказываются равными $D(p = 0) \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. При давлении $p = 3.5$ кбар коэффициент диффузии, оцененный при помощи той же процедуры, оказывается равным $D(p = 3.5 \text{ кбар}) \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Приложение давления к образцу, как и следовало ожидать, уменьшило коэффициент диффузии.

Параметры модельного кристалла

Параметр	Величина	Работа	Параметр	Величина	Работа
m , ат. ед.	14	—	K_1 , кДж/моль	1.675	[17]
l_0 , Å	1.53	[17]	K_3 , кДж/моль	6.695	[17]
θ_0	113°	[17]	ϵ , кДж/моль	0.4937	[18]
K_θ , кДж/моль	331.37	[17]	σ , Å	3.8	[18]
K_0 , кДж/моль	8.370	[17]	R	$2r_0$	—

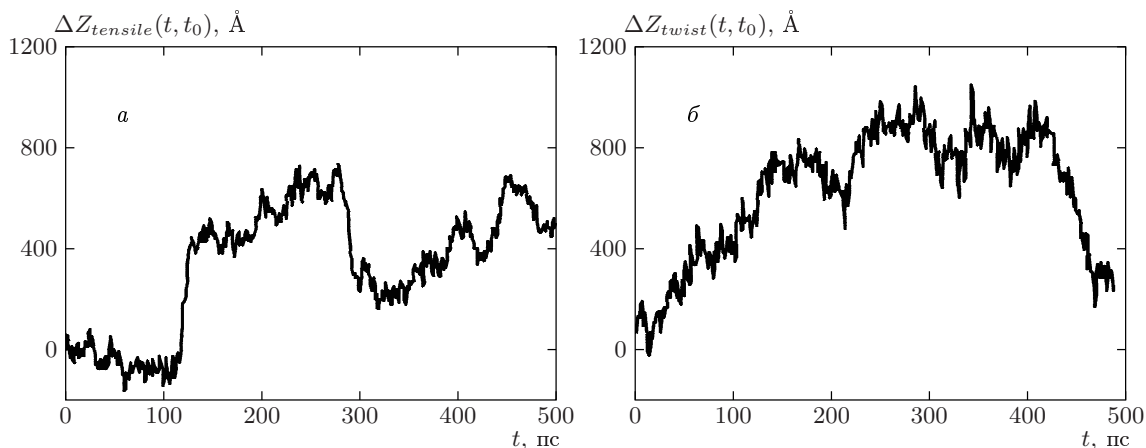


Рис. 2. Блуждание точечных дефектов по цепи полимерного кристалла: характерные кривые зависимости от времени координат *a*) вакансии (дефекта растяжения цепи на одно звено) и *б*) дефекта кручения на 180° с растяжением на половину длины звена. Каждая точка на графике есть результат усреднения по интервалу времени, равному 1 пс

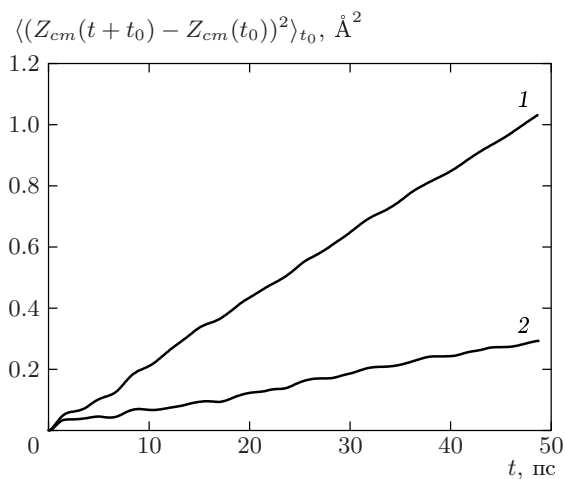


Рис. 3. Средний квадрат смещения центра масс молекулы с дефектом в зависимости от времени в образце при давлении $p = 0$: кривая 1 — для вакансии, 2 — для дефекта кручения с растяжением. Усреднение проводилось по траектории длиной 500 пс

Описание динамики дефекта чистого растяжения в холодном кристалле сводится (см. работу [15] и ссылки в ней) к интегрируемому уравнению синус-Гордон. Система уравнений для двух связанных полей кручения и растяжения цепи в потенциале подложки, генерируемом соседними цепями, не имеет солитонных решений в классическом смысле. Приближенное аналитическое решение для солитоноподобного топологического возбуждения — дефекта кручения с растяжением при $T = 0$ — приведено в [16], там же изучен спектр скоростей таких волн, верхняя граница которого оказалась примерно в 4 раза ниже, чем верхняя граница спектра для дефекта чистого растяжения. И действительно, на рис. 2 видно, что характер блуждания дефекта чистого растяжения отличается от динамики дефекта кручения с растяжением: на рис. 2*a* есть редкие протяженные участки прямолинейного равномерного движения вакансий с относительно большими скоростями, которых нет на траектории движения дефекта кручения с растяжением (например, вакансия

может пробежать порядка 350 CN_2 -групп с почти постоянной скоростью около 4.5 км/с, в то время как в кристалле при $T = 0$ скорость продольного звука вдоль цепи равна 14.7 км/с). Тем не менее, несмотря на эти различия в динамике, коэффициенты диффузии обоих дефектов оказались практически одинаковыми. Полученная нами величина дает верхнюю оценку коэффициента диффузии в реальном полиэтилене.

4. ДИФФУЗИЯ КИНКОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ БАНЕ — ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И РЕАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В литературе диффузия солитонов рассматривается обычно в рамках двух подходов (см. обзор [21]). В первом (см. [22, 23]) к модели системы (например, синус-Гордон) добавляется пара ланжевеновских членов: аддитивный белый шум $\zeta_A(x, t)$ и эффективное трение с соответствующим коэффициентом γ_A :

$$\phi_{tt} - v_s^2 \phi_{xx} + \omega_0^2 \sin(\phi) = -\gamma_A \phi_t + \zeta_A(x, t). \quad (4)$$

В этом уравнении v_s — скорость звука в изолированной цепи, а ω_0 — величина щели в фононном спектре, возникающей при помещении цепи в поле синусоидальной подложки. В первом порядке теории возмущений для скорости кинка получается уравнение Ланжевена с тем же коэффициентом трения γ_A и белым шумом. Иногда в уравнение (4) вводят пространственно-коррелированный шум (например, с экспоненциально убывающей корреляционной функцией). В этом случае связь между коэффициентом диффузии кинка и его коэффициентом трения отличается от соотношения Эйнштейна на множитель, зависящий от соотношения длины корреляции шума и ширины кинка.

Подобным образом вводят также мультипликативный белый шум $\zeta_M(x, t)$:

$$\phi_{tt} - v_s^2 \phi_{xx} + \omega_0^2 \sin \phi = -\gamma_M \phi_t + \zeta_M(x, t) \sin \phi. \quad (5)$$

Это уравнение в первом порядке теории возмущений приводит также к уравнению Ланжевена для скорости кинка [24, 25].

Уравнения (4) и (5) суть простейшие модели термостатов в цепи с кинком; первое из них предполагает, что термостатом для кинка являются (малые) колебания атомов цепи (т. е. фононы), второе — колебания атомов соседних цепей, формирующих подложку. Не говоря уже о том, что приближения и аддитивного, и мультипликативного белого шума не

обоснованы ни для одной физической задачи, приводящей к уравнению типа синус-Гордон, главной проблемой является все-таки вычисление коэффициента трения, исходя из первых принципов.

Второй подход к проблеме диффузии кинков как раз и предполагает исследование диффузии кинка при взаимодействии с «естественными» термостатами: «баней» фононов в цепи и на соседних цепях, формирующих подложку. Было сделано несколько шагов в этом направлении: в рамках теории возмущений в приближении

$$\frac{k_B T}{E_s} \ll 1 \quad (6)$$

(k_B — постоянная Больцмана, E_s — статическая энергия кинка) рассмотрено взаимодействие кинков с баней фононов в цепи, связанных (например, на концах цепи) с термостатом при температуре T . Оказалось, что диффузия кинков в интегрируемой модели синус-Гордон качественно отличается от диффузии в неинтегрируемой модели ϕ^4 . В первой, поскольку взаимодействие кинка с фононом ограничивается сдвигом положения кинка при прохождении фонона, кинки сохраняют в среднем начальную скорость v_0 и происходит только «расплывание» координаты кинка. Такую диффузию называют аномальной. Коэффициент диффузии D_A , вычисленный по среднему квадрату отклонения от $v_0 t$ в рамках теории возмущений, равен [26]

$$D_A = \frac{v_s^2}{\omega_0} \frac{2}{3\pi} \left(\frac{k_B T}{E_s} \right)^2 \quad (7)$$

(в более ранней работе [27], рассматривавшей аномальную диффузию в предположении, что кинки взаимодействуют с неперекрывающимися пакетами фононов, коэффициент диффузии получился в 8 раз большим, чем в цитируемой работе [26], учитывавшей их перекрытие).

При температурах в диапазоне 320–420 К, частоте щели в фононном спектре $\omega_0 = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, скорости звука в изолированной цепи $v_s = 5 \text{ км/с}$ и эффективной массе кинка $m^* = 5 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ (приведенные значения взяты из статьи [12]; в дальнейшем, если не оговорено обратное, все численные оценки делаются для этих значений параметров системы) отношение температуры в энергетических единицах к статической энергии кинка $E_s = m^* v_s^2 \approx 18 \text{ ккал/моль}$ равно

$$\frac{k_B T}{E_s} \sim (3.4\text{--}4.5) \cdot 10^{-2}. \quad (8)$$

При условии, что эта величина достаточна для выполнения соотношения (6), формула (7) предсказывает численное значение $D_A \sim (2.1-4.2) \cdot 10^{-4} v_s^2 / \omega_0 \sim (3.4-6.7) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (для сравнения: коэффициент диффузии поваренной соли в воде при комнатной температуре равен $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а коэффициент диффузии водорода в кислороде при нуле градусов Цельсия равен $0.7 \text{ см}^2/\text{с}$).

Коэффициент диффузии для модели ϕ^4 , вычисленный в том же приближении линейности взаимодействия солитона с фононами, отличается от (7) небольшим численным множителем [28, 29]. Однако оказывается, что, в отличие от интегрируемой модели синус-Гордон, в которой нет другой диффузии, кроме вышеописанной аномальной, в модели ϕ^4 нелинейность взаимодействия солитона с фононами приводит к обмену импульсом между ними, и в первом неисчезающем (четвертом) порядке теории возмущений возникает вязкое трение с коэффициентом γ_V . За время $t \gg \tau_V$,

$$\tau_V = \frac{1}{\omega_0} \frac{1}{8 \cdot 4.56 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{E_s}{k_B T} \right)^2 \approx \approx (2.4-1.4) \cdot 10^4 \frac{1}{\omega_0} \approx (1.5-0.88) \cdot 10^{-9} \text{ с}, \quad (9)$$

кинк теряет память о начальной скорости и совершает диффузионное движение с коэффициентом [30]

$$D_V = \frac{v_s^2}{\omega_0} \frac{1}{8 \cdot 4.56 \cdot 10^{-3}} \frac{E_s}{k_B T} \approx \approx (8.1-6.1) \cdot 10^2 \frac{v_s^2}{\omega_0} \approx (13-10) \frac{\text{см}^2}{\text{с}}, \quad (10)$$

где переход от коэффициента трения γ к коэффициенту диффузии D осуществлен при помощи соотношения Эйнштейна

$$\frac{D m^* \gamma}{k_B T} = 1. \quad (11)$$

Сравнивая порядки величин (7) и (10), мы видим, что для модели ϕ^4 на временах $t \gg \tau_V$ аномальной диффузией вообще можно пренебречь. К сожалению, вопрос о том, какой вклад в вязкость кинка могут дать следующие порядки теории возмущений, не рассматривался (хотя вопрос о соотношении D_A и D_V обсуждался [31, 32]).

Приведенное сравнение коэффициентов диффузии D_A в интегрируемой и D_V в неинтегрируемой моделях позволяет предположить, что в реальных физических системах основным источником вязкости будет их отклонение от модельной интегрируемой системы. Это предположение подтверждается

численным анализом аномальной диффузии в модели синус-Гордон [33]. Авторам пришлось прибегнуть к искусственному гашению низкочастотных коротковолновых фононов дискретной цепи, взаимодействие с которыми приводило к большой нормальной диффузии (за счет вязкости), на фоне которой тонкий эффект аномальной диффузии континуальной интегрируемой модели был просто неразличим. Известно [15, 34], что вакансии в цепи холодного полимерного кристалла отличаются от солитонного решения континуального уравнения синус-Гордон как раз типом динамики: вакансия излучает фононы, фазовая скорость которых совпадает со скоростью кинка (такие фононные моды существуют, потому что дисперсионные кривые фононов полимерного кристалла и рассчитанные в рамках модели Френкеля-Конторовой не совпадают). Как уже упоминалось, нижняя граница спектра скоростей кинков кручения с растяжением, которые могут двигаться вдоль цепи практически без трения, еще в четыре раза ниже, чем соответствующая граница для кинков чистого растяжения. Из этого следует, что обмен импульсом между кинками и фононами кручения еще сильнее. По-видимому, именно этот, самый сильный, механизм вязкости и определяет величину коэффициента диффузии точечных дефектов в цепи полимерного кристалла. Поэтому коэффициент аномальной диффузии в модели синус-Гордон не имеет к этой величине никакого отношения, а коэффициент нормальной диффузии в модели ϕ^4 может служить только очень грубой верхней оценкой.

В самом деле, величина коэффициента диффузии $D(p=0)$, полученная в разд. 3, почти на три порядка меньше коэффициента нормальной диффузии в модели ϕ^4 (10), и, соответственно, кривая среднего квадрата смещения дефекта стремится к прямой линии за времена, на три порядка меньшие характерного времени τ_V (9) установления равновесия в процессе нормальной диффузии в модели ϕ^4 . Таким образом, трение, приводящее к вязкости в нашей модели, действительно намного больше трения, вызванного неинтегрируемостью модели ϕ^4 .

5. АВТОКОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

В «разреженном газе» закрепленных на цепях диполей $S = O$ комплексная диэлектрическая проницаемость пропорциональна фурье-образу норми-

рованной автокорреляционной функции $\Phi(t)$ одного дипольного момента $\mathbf{P}(t)$:

$$\Phi(t) = \frac{\langle \mathbf{P}(t) \cdot \mathbf{P}(0) \rangle}{\langle \mathbf{P}(0) \cdot \mathbf{P}(0) \rangle}.$$

В модели диэлектрической релаксации, происходящей за счет диффузии дефектов, переворачивающих диполь, и в рамках подхода, не учитывающего фононы в цепи, физический смысл функции $\Phi(t)$ — вероятность того, что через время t диполь все еще не будет перевернут приблизившимся к нему кинком. Если линейная плотность кинков в цепи (число кинков на единицу длины цепи) n_0 , а их коэффициент диффузии D , то асимптотика функции $\Phi(t)$ для больших времен (полученная еще в [35]) имеет вид

$$\Phi_\infty(t) = \exp\left(-\sqrt{t/\tau_\infty}\right), \quad (12)$$

где

$$\tau_\infty = \frac{\pi}{16} \frac{1}{Dn_0^2} \quad (13)$$

— среднее время ожидания диполем кинка (в самом деле, среднее расстояние до ближайшего кинка порядка $1/(2n_0)$, а пробег кинка за время t имеет порядок $\sqrt{2Dt}$; приравнявая эти выражения, получим величину (13) с точностью до множителя $\pi/2$).

Скиннер и Парк [12] использовали для автокорреляционной функции другое, более сложное, выражение, верное при гораздо меньших значениях величин $dt \cdot \gamma$ и $t\gamma$ и поэтому содержащее эффективную массу кинка m^* :

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \\ &= \exp\left(-\sqrt{\frac{16}{\pi}} n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{m^*}} \frac{\sqrt{\gamma t - 1 + \exp(-\gamma t)}}{\gamma}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

Наша трехмерная молекулярно-динамическая модель полимерного кристалла позволяет провести прямую проверку формулы (14). В самом деле, сравнивая асимптотику функции (14) на малых временах

$$\Phi_0(t) = \exp(-t/\tau_0), \quad (15)$$

где

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \frac{1}{n_0} \sqrt{\frac{m^*}{k_B T}} = \sqrt{\tau_\infty \frac{2}{\gamma}} \quad (16)$$

с ее асимптотикой на больших временах (12), легко видеть, что при малых плотностях n_0 время

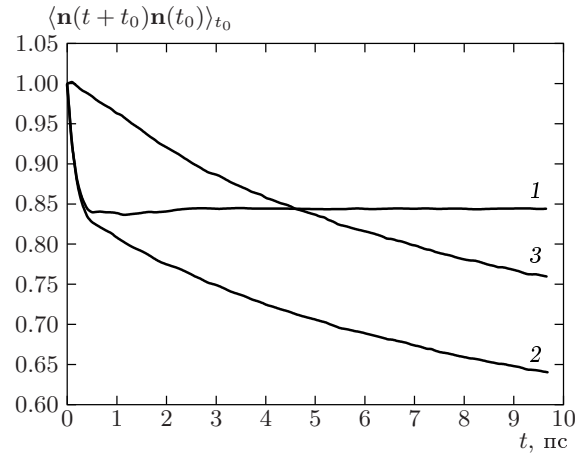


Рис. 4. Полученные в молекулярно-динамическом эксперименте нормированные автокорреляционные функции дипольного момента: кривая 1 — для диполя в цепи без кинка, кривая 2 — для диполя в цепи с кинком. Каждая кривая есть результат усреднения по 16 траекториям длиной 500 пс каждая. Кривая 3 — частное от деления кривой 2 на кривую 1: вклад кинков в автокорреляционную функцию

τ_∞ (13) есть верхняя оценка характерного времени процесса. При увеличении плотности кинков n_0 оно уменьшается как $1/n_0^2$ и при плотности в один кинк на 400 CH_2 -групп достигает величины примерно 130 пс, уже доступной наблюдению в нашем молекулярно-динамическом эксперименте.

Численный эксперимент проводился при температуре $T = 300$ К и давлении $p = 3.5$ кбар. Усреднив по времени t величину $\mathbf{n}(t)\mathbf{n}(0)$, где $\mathbf{n}(t)$ — единичный вектор в направлении биссектрисы одного из валентных углов цепи (см. рис. 1а), мы получили нормированную автокорреляционную функцию дипольного момента. На рис. 4 представлены результаты такого молекулярно-динамического эксперимента для двух случаев: когда в цепи длиной 400 CH_2 -групп с диполем присутствовал 1 кинк кручения с растяжением и когда его не было (напомним, что в программе приняты периодические граничные условия вдоль оси цепи, так что такая постановка эксперимента соответствует плотностям кинков, равным примерно $1.9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ и нулю). Во втором случае убывание автокорреляционной функции с характерным временем, меньшим 1 пс, отвечает быстрому β -процессу, в результате которого происходит разупорядочение атомов цепи вследствие кручения. Мы видим, что средний угол между биссектрисами валентных углов в плоскости поперечного сечения молекул равен примерно 33° — арккосинусу констан-

ты, на которую выходит приведенная кривая. При наличии в цепи кинка экспериментальная кривая есть результат наложения медленного α_c -процесса на быстрый β -процесс:

$$\begin{aligned} \langle \cos(\phi_\beta + \phi_{\alpha_c}) \rangle &= \\ &= \langle \cos(\phi_\beta) \cos(\phi_{\alpha_c}) \rangle - \langle \sin(\phi_\beta) \sin(\phi_{\alpha_c}) \rangle. \end{aligned}$$

Считая, что эти процессы независимы, и замечая, что $\langle \sin(\phi_\beta) \rangle = 0$, получим, что для выделения вклада кинков в автокорреляционную функцию $\langle \cos(\phi_{\alpha_c}) \rangle$, для которого есть теоретическое предсказание (14), нужно поточечно разделить суммарную кривую 2 на кривую 1. Результат этого деления тоже представлен на рис. 4 (кривая 3).

Форма асимптотики автокорреляционной функции на малых временах (15) при данной плотности кинков зависит только от массы кинка и не зависит от его коэффициента трения. Поэтому по начальному участку кривой (точнее, по $[\ln(\Phi(t))/t]|_{t=0}$) можно оценить массу кинка, а после этого определить второй параметр, коэффициент трения. Однако именно на начальном участке кривой $0 < t < 2$ пс быстрый β - и медленный α_c -процессы не являются независимыми, и поэтому масса кинка может быть определена по экспериментальной кривой лишь с очень большой ошибкой: $m_{exp}^* = (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-27}$ кг. Теоретическая оценка этой величины по форме приближенного аналитического решения для солитоноподобного топологического возбуждения — дефекта кручения с растяжением — при $T = 0$ (см. Приложение Б) $m_{theor}^* \approx 1.2 \cdot 10^{-27}$ кг, находится на нижней границе экспериментального доверительного интервала. Величина коэффициента трения, соответственно, может быть определена по имеющемуся участку кривой и величине m_{exp}^* как лежащая в интервале $(0.45-0.73) \cdot 10^{12}$ с⁻¹. Теоретических расчетов для этой величины по причинам, понятным из обсуждения в разд. 4, к настоящему времени не получено. Для нашей модели порядок этой величины подтверждает нижняя оценка $\gamma_{bottom} \sim 0.5 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, сделанная в разд. 3 при анализе вида функции $\langle (Z_{cm}(t+t_0) - Z_{cm}(t_0))^2 \rangle_{t_0}$.

На рис. 5 показана полученная в молекулярно-динамическом эксперименте «кинковая часть» автокорреляционной функции дипольного момента в сравнении с теоретической кривой (14), построенной при значениях параметров $m_{best}^* = 1.5 \cdot 10^{-27}$ кг и $\gamma_{best} = 0.56 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, и двумя ее асимптотиками (15) и (12). Мы видим, что при $t > 3$ пс экспериментальная кривая очень хорошо описывается теоретической зависимостью (14). Подстановка полученных

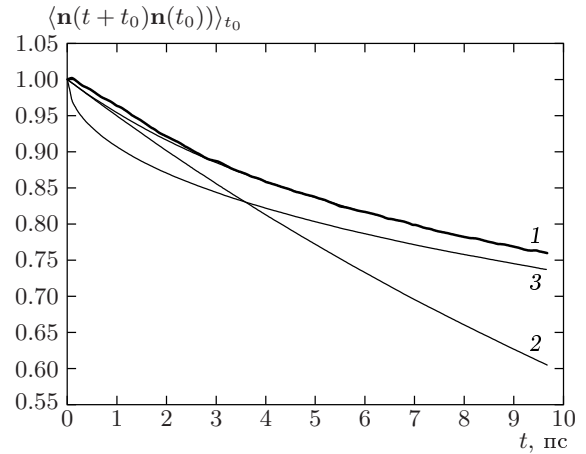


Рис. 5. Сравнение полученной в молекулярно-динамическом эксперименте «кинковой части» нормированной автокорреляционной функции дипольного момента (неровная кривая) с теоретической кривой 1, построенной по формуле (14) и ее асимптотиками: 2 — на малых (15) и 3 — на больших (12) временах

значений m_{best}^* , γ_{best} и независимо определенного в разд. 3 коэффициента диффузии $D(p = 3.5$ кбар) дает для отношения $Dm^*\gamma/k_B T$ величину 0.6 ± 0.5 .

6. ТЕОРИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ α_c -РЕЛАКСАЦИИ: ЧТО НУЖНО ИЗМЕНИТЬ

В предыдущем разделе было показано, что автокорреляционная функция дипольного момента при фиксированной плотности кинков очень хорошо описывается теоретической формулой (14) при реалистичных значениях массы кинка $m_{best}^* = 1.5 \cdot 10^{-27}$ кг и коэффициента трения $\gamma_{best} = 0.56 \cdot 10^{12}$ с⁻¹. Однако для описания имеющихся экспериментальных данных по диэлектрической α_c -релаксации Скиннер и Парк [12] приняли величины коэффициента трения, лежащими в интервале $(5 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^5)$ с⁻¹. Это на много порядков ниже нашей оценки. Соответствующий коэффициенту трения $\gamma_{SP} \sim 5 \cdot 10^3$ с⁻¹ коэффициент диффузии равен $D_{SP} \sim 2 \cdot 10^6$ см²/с, что на 5 порядков больше, чем коэффициент нормальной диффузии D_V (10), и на 8 порядков больше, чем коэффициент, полученный в нашем молекулярно-динамическом эксперименте.

Причину, по которой потребовалось принять столь большую величину для коэффициента диффузии, можно понять из физических соображений. Пусть кинки совершают свободное броуновское дви-

жение, описываемое уравнением Фоккера–Планка (процессы, которые мы изучаем, медленные и соответствуют самой грубой шкале времени $dt \cdot \gamma$, $t\gamma \gg 1$). Тогда в системе, кроме линейной плотности n_d диполей, находящихся в кристаллической фракции, есть только два физических параметра: линейная плотность кинков n_0 и их коэффициент диффузии D . Скорость диэлектрической релаксации должна расти как при увеличении плотности кинков, так и при увеличении коэффициента их диффузии. Поэтому из результатов только диэлектрических измерений невозможно независимо определить оба параметра. Аккуратное теоретическое рассмотрение подтверждает этот вывод. В самом деле, в формулы (12), (13), соответствующие случаю $dt \cdot \gamma$, $t\gamma \gg 1$, плотность кинков и коэффициент диффузии входят только в виде комбинации Dn_0^2 . Вид кривой (14) в принципе позволяет определить по начальному участку кривой (15) параметр

$$B = \sqrt{\frac{16}{\pi}} n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{m^*}} = \sqrt{2}/\tau_0,$$

а потом γ . Именно так мы оценивали m^* и γ при известных n_0 и T в разд. 5. Однако экспериментальные данные [36, 37] не позволяют построить начальную часть кривой как из-за присутствия β - и α_a -процессов, так и из-за технических ограничений по частотам: $10\text{--}10^5$ Гц. Возможно поэтому для плотности кинков в работе [12] была принята формула равновесной теории флуктуаций в применении к цепи, описываемой континуальным уравнением синус-Гордон [38]:

$$n_0^{(fl)} = 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\omega_0}{v_s} \sqrt{\frac{E_s}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right). \quad (17)$$

Если подставить это выражение в формулу (13), то для центральной частоты процесса получается экспериментально наблюдаемая качественная зависимость пропорциональная $\exp(-W/k_B T)$. Однако выражение (17) дает для наших численных значений величину $n_0^{fl} \sim (4.2 \cdot 10^{-5} \text{--} 4.6 \cdot 10^{-2}) \text{ см}^{-1}$ (оценка Скиннера и Парка для одного из значений температуры и объема $n_{0SP} \sim 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$). При такой величине на 1 диполь $C = O(1000 \text{ СН}_2\text{-групп})$ приходится $5.4 \cdot 10^{-10} \text{--} 6 \cdot 10^{-7}$ кинков!

Процесс диэлектрической α_c -релаксации не является настолько медленным, чтобы при таком аномально «разреженном газе» кинков обеспечить убывание автокорреляционной функции диполя за нужное время, не потребовав аномально большого коэффициента их диффузии (и соответственно аномально малого коэффициента их трения).

Как мы уже упоминали, коэффициент диффузии кинков в реальном полиэтилене не может быть больше, чем в нашем модельном полимерном кристалле с объединенными атомами. Таким образом, популяция кинков в полимерном кристалле должна быть существенно большей, чем дает формула (17). Для того чтобы коэффициент диффузии был меньше на 8 порядков, достаточно увеличить плотность кинков на 4 порядка по отношению к величине, получающейся из формулы (17). Это дает все еще довольно низкую плотность $n_0 \sim (4.2 \cdot 10^{-1} \text{--} 4.6 \cdot 10^2) \text{ см}^{-1}$, что соответствует значениям $5.4 \cdot 10^{-6} \div 6 \cdot 10^{-3}$ кинков на 1 диполь $C = O$.

О причинах, по которым формула (17) неприменима к плотности кинков в полиэтилене, можно предположить следующее. Эта формула получена в «приближении низких температур» (6), которое выполняется даже при температурах, превышающих температуру плавления (см. (8)). Однако еще из ранних экспериментов по диэлектрической релаксации в полиэтилене известно [39], что в интервале температур, на который приходится пик диэлектрических потерь, наблюдается также сильное асимметричное уширение кристаллической решетки образца. Более поздние исследования [40, 41] подтвердили гипотезу [42] о том, что плавление полиэтилена происходит в две стадии: вначале переход в «ротационную» фазу (ориентационное разупорядочение атомов каждой цепи при сохранении параллельности осей цепей) с изменением решетки на гексагональную, и только потом собственно плавление. Если предположить, что первый фазовый переход обусловлен рождением в цепях пар кинков кручения противоположных топологических зарядов, то процесс диэлектрической α_c -релаксации будет индикатором этого фазового перехода, подобно тому как α_a -релаксация является индикатором процесса стеклования. Подтверждением этой гипотезы является тот факт, что в эксперименте [37] диэлектрическая интенсивность процесса при постоянном объеме убывает с температурой гораздо более резко, чем $1/T$, в то время как теория релаксации Кубо [43] предсказывает зависимость $\delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \sim n_d \mu^2 / k_B T$ (здесь $n_d = N_d/V$ — отношение числа диполей в кристаллической фракции к объему образца, μ — абсолютная величина электрического дипольного момента). Из этого факта следует, что с ростом температуры часть диполей «уходит» из кристаллической фазы, в которой только и могут существовать кинки, а это предполагает по крайней мере разупорядочение цепей кристаллической фракции, обусловленное кручением, т. е. фазовый переход от орторомбической к гексагональ-

ной фазе. Однако в этом случае, очевидно, плотность кинков в образце должна быть намного выше, чем предсказывает формула (17).

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ: ОТВЕТЫ И ВОПРОСЫ

В настоящей работе впервые при помощи статистических измерений в рамках трехмерной молекулярно-динамической модели нагретого полимерного кристалла определены коэффициенты диффузии точечных структурных дефектов. Оказалось, что коэффициенты диффузии одинаковы в пределах ошибки измерения 25 % для дефекта чистого растяжения (динамика которого сводится в континуальной модели для приближения неподвижных соседних цепей к интегрируемому уравнению синус-Гордон) и кручения с растяжением (при тех же приближениях нет точных солитонных решений). Сравнение полученной величины с теоретическими оценками для интегрируемой модели синус-Гордон, а также неинтегрируемой, но допускающей солитоноподобные решения модели ϕ^4 , и другими результатами численного моделирования показало, что трение солитонов в рассматриваемой системе (как, по-видимому, и во всех реальных физических системах) определяется ее отличием от модельной интегрируемой системы (в модели синус-Гордон вязкого трения нет вообще).

Определение при помощи молекулярно-динамического эксперимента автокорреляционной функции дипольного момента позволило выполнить прямую проверку предложенной в работе [12] теории диэлектрической α_c -релаксации в слабо окисленном полиэтилене. В отсутствие дефектов кручения с растяжением автокорреляционная функция дипольного момента демонстрирует только один быстрый β -процесс. При наличии кинка в цепи мы наблюдали дополнительное медленное убывание этой функции. Ее кинковая часть хорошо описывается формулой, полученной в работе [11], при заданной плотности кинков без какой-либо подгонки параметров m^* и γ . А именно, массу m^* для нашей модели мы оценили теоретически, а коэффициент трения γ был рассчитан из соотношения Эйнштейна (11) по значению этой массы и определенному в независимом молекулярно-динамическом эксперименте коэффициенту диффузии.

Показано, что по имеющимся результатам физического эксперимента [36, 37] невозможно независимо определить плотность кинков n_0 и их коэффициент диффузии D , а лишь произведение Dn_0^2 . В рабо-

те [12] априорное использование формулы (17), предсказывающей аномально малую величину плотности кинков, потребовало принятия аномально большой величины D . Однако изучаемый процесс происходит вблизи точки плавления, где «приближение низких температур», в котором получена формула (17), не выполняется. Для принятия реалистичных значений коэффициента диффузии кинка нужно увеличить плотность кинков на 4 порядка по сравнению с предсказанием (17). Таким образом, есть основания считать гипотезу [11] справедливой для диэлектрической α_c -релаксации в слабо окисленном полиэтилене, но при отказе от допущения (17).

Для полного обоснования модели [11] необходимо теоретическое описание экспериментально наблюдаемых зависимостей центральной частоты процесса, формы кривой диэлектрических потерь и диэлектрической интенсивности от температуры T и объема V образца. Это, в свою очередь, требует построения статистической термодинамики полимерного кристалла: вывода уравнения состояния и расчета зависимостей $n_0(V, T)$, $m^*(V, T)$ и $\gamma(V, T)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 01-03-33122 и частично 00-15-97431), а также (частично — Е. А. З.) Комиссии по работе с молодежью РАН (грант 123 по итогам 6-го конкурса экспертизы 1999 года). Авторы благодарят Л. С. Зархина, А. И. Мусиенко и С. Н. Чвалуна за ценные дискуссии, а также Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Солитонная модель диэлектрической α_c -релаксации

После обнаружения α_c -пика в полиэтилене было предложено несколько молекулярных моделей процесса и предпринято его более детальное экспериментальное исследование (см. обзоры [4, 9] и ссылки в них). Оказалось, что для образцов с высокой степенью ориентации цепей α_c -пик отсутствует, когда вектор приложенного электрического поля параллелен цепям, и появляется при изменении направления поля на 90° . При изучении α_c -релаксации в образцах с разной длиной цепей в кристаллитах было замечено, что, начиная с длины цепей примерно в 100 \AA , время релаксации (центральная частота пика диэлектрических потерь) практически не зависит от длины цепей [36].

Поэтому механизм α_c -релаксации был ассоциирован с вращением диполей, локализованных в кристаллической фракции полимера, за счет вращения небольших (порядка 80 CH_2 -групп) участков цепей кристалла вокруг их осей. В работах [10, 11] независимо был предложен механизм релаксации, основанный на гипотезе о диффузии кинков в цепях кристаллической фракции полимера.

Эта гипотеза объясняет ряд наблюдаемых особенностей процесса, которые не описываются другими теориями. Действительно, в кристаллах с короткими цепями кинки не существуют (квадрат их ширины пропорционален отношению внутрицепной жесткости к межцепной), и цепь должна вращаться целиком. Отсюда непосредственно вытекает замедление процесса в парафинах при увеличении длины цепи для коротких цепей и независимость центральной частоты пика от длины цепи при превышении длиной цепи некоторой величины (ширины кинка). Именно это и наблюдается в эксперименте. Резкое уменьшение диэлектрической интенсивности (разности статической и высокочастотной диэлектрических постоянных $\delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$) с ростом температуры [37] может быть объяснено начинающимся разупорядочением кристаллической фазы, вне которой такие кинки тоже не существуют. Подтверждением этой гипотезы может служить и тот факт, что на ее основе объясняется наличие α_c -пика при диэлектрической релаксации слабо окисленного полиэтилена и изотактического полипропилена и его отсутствие у синдиотактического полипропилена и изотактического полистирола [44].

Была предпринята попытка [12] построить количественную модель диэлектрической α_c -релаксации в полиэтилене на основании этой гипотезы. Модель базировалась на предположении [11] о том, что убывание со временем автокорреляционной функции дипольного момента (фурье-образ ее производной пропорционален комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ [43]) обеспечивается при температуре T броуновским движением кинков с эффективной массой m^* , коэффициентом трения γ и линейной плотностью (число кинков на единицу длины цепи) n_0 . Кинки считаются точечными объектами и не взаимодействуют между собой (в соответствии с феноменологией «идеального газа фононов и кинков», предложенной в работе [1]). При приближении кинка к диполю происходит мгновенный переворот диполя.

При этих предположениях было получено [11] аналитическое выражение для автокорреляционной функции дипольного момента. Оно содержит три не

определяемых предложенной теорией и зависящих от объема V и температуры T образца подгоночных параметра: $\delta\varepsilon$, $B = 4n_0\sqrt{k_B T/\pi m^*}$ и γ .

Б. Теоретическая оценка массы кинка кручения с растяжением

Хорошо известно, что уравнение синус-Гордон инвариантно относительно преобразования Лоренца и энергия его кинковых решений в зависимости от скорости имеет вид энергии релятивистской частицы. Соответственно, массой кинка считают энергию покоящегося кинка, деленную на квадрат скорости звука в изолированной цепи. Полная энергия одной цепи нашего кристалла в континуальном приближении для модели неподвижных соседних цепей равна [16]:

$$H = \int \frac{dx}{l_0 s_0} \left[I_\phi \frac{\phi_t^2}{2} + I_\psi \frac{\psi_t^2}{2} + K_\phi \frac{\phi_x^2}{2} + K_\psi \frac{\psi_x^2}{2} + A(1 - \cos\phi \cos\psi) + B(1 - \cos 2\phi) \right], \quad (18)$$

где ψ — деленное на период цепи отклонение атома в направлении оси цепи от его положения равновесия, ϕ — угол атома в цилиндрической системе координат с осью, совпадающей с осью цепи, I_ϕ и I_ψ , K_ϕ и K_ψ — соответственно инерционные и жесткостные параметры цепи — «крутильные» (по ϕ) и «продольные» (по ψ). Связь этих констант с параметрами численной модели кристалла получена в работе [16]:

$$I_\phi = m \left(\frac{l_0 c_0}{2} \right)^2, \quad I_\psi = m \left(\frac{l_0 s_0}{\pi} \right)^2 \quad (19)$$

$$(s_0 = \sin(\theta_0/2), c_0 = \cos(\theta_0/2));$$

$$K_\phi = l_0^2 (K_1 + 9K_3), \quad (20)$$

$$K_\psi = \left(\frac{2l_0 s_0^2}{\pi c_0} \right)^2 K_\theta. \quad (21)$$

Там же оценены величины $A \approx 6.54 \cdot 10^{-2}$ ккал/моль, $B \approx 2.07 \cdot 10^{-1}$ ккал/моль.

Как легко видеть, в линеаризованных уравнениях системы переменные ϕ и ψ разделяются. Им соответствуют две ветви дисперсионной кривой с двумя скоростями звука: «крутильного» $v_\phi = \sqrt{K_\phi/I_\phi} \approx 7.63$ км/с и «продольного» $v_\psi = \sqrt{K_\psi/I_\psi} \approx 14.70$ км/с — максимальными скоростями распространения малоамплитудных возмущений соответственно по ϕ и по ψ .

Подставляя в формулу (18) точное решение для статического кинка чистого растяжения,

$$\psi(t) = 4 \operatorname{arctg} \exp(x/L_\psi)$$

($L_\psi = \sqrt{K_\psi/A} \approx 33.5(c/2)$ — полуширина статического кинка), легко получить его энергию

$$H_{\psi^0} = \frac{8}{(2\pi)^2} 2m \frac{2l_0 s_0}{L_\psi} v_\psi^2.$$

Для численных значений нашей модели имеем оценки энергии $H_{\psi^0} \sim 17.5$ ккал/моль и массы $m_{\psi^0}^* = H_{\psi^0}/v_\psi^2 \approx 0.56 \cdot 10^{-27}$ кг (что примерно в два раза меньше 1 атомной единицы массы).

Если подставить в (18) приближенное решение для статического кинка кручения с растяжением, полученное в [16]:

$$\phi_1 = 2 \operatorname{arctg} \exp\left(\frac{x}{L_\phi}\right), \quad (22)$$

$$L_\phi = \sqrt{K_\phi/4B} \approx 5.08(c/2);$$

$$\psi_1 = \begin{cases} 4 \operatorname{arctg} \exp(x/L_\psi - \ln \operatorname{tg}(3\pi/8)), & x-vt < 0, \\ 4 \operatorname{arctg} \exp(x/L_\psi + \ln \operatorname{tg}(3\pi/8)) - \pi, & x-vt \geq 0, \end{cases} \quad (23)$$

то для энергии кинка имеем

$$H_{\psi+\phi} = H_\psi + H_\phi,$$

$$H_\psi = H_{\psi^0} \left(1 - \operatorname{th} \ln \operatorname{tg} \frac{3\pi}{8}\right) \approx 5.13 \text{ ккал/моль},$$

$$H_\phi = \frac{8}{(8s_0/c_0)^2} 2m \frac{2l_0 s_0}{L_\phi} v_\phi^2 \approx 8.39 \text{ ккал/моль},$$

а для массы

$$m^* = \frac{H_\psi}{v_\psi^2} + \frac{H_\phi}{v_\phi^2} \approx \approx (0.164 + 1.002) \cdot 10^{-27} \text{ кг} \approx 1.166 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Krumhansl and J. R. Schriber, Phys. Rev. B **11**, 3535 (1975).
2. J. F. Currie, J. A. Krumhansl, A. R. Bishop, and S. E. Trullinger, Phys. Rev. B **22**, 477 (1980).
3. T. Schneider and E. Stoll, Phys. Rev. B **22**, 5317 (1980); T. Schneider and E. Stoll, Phys. Rev. B **23**, 4631 (1981).
4. Y. Ishida, J. Polymer Sci.: Part A-2, **7**, 1835 (1969).
5. Г. М. Бартнев, ВМС А **41**, 789 (1999).
6. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Б. И. Сажин, ЖТФ **27**, 2050 (1957).
7. A. H. Scott, D. J. Scheiber, A. J. Curtis, J. I. Lawritzen, and J. D. Hoffman, J. Res. NBS A **66**, 269 (1962).
8. H. Sasabe and S. Saito, Rep. Progr. Polym. Phys. Jap. **11**, 379 (1968).
9. R. H. Boyd, Polymer **26**, 323, 1123 (1985).
10. M. S. Mansfield, Chem. Phys. Lett. **69**, 383 (1980).
11. 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).
12. J. L. Skinner and Y. H. Park, Macromolecules **17**, 1735 (1984).
13. 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, 263 (1988).
14. Н. К. Балабаев, О. В. Гендельман, М. А. Мазо, Л. И. Маневич, ЖФХ **69**, 24 (1995).
15. Е. А. Зубова, Н. К. Балабаев, Л. И. Маневич, ЖЭТФ **115**, 1063 (1999).
16. Е. А. Зубова, Н. К. Балабаев, Л. И. Маневич, А. А. Цыгуров, ЖЭТФ **118**, 592 (2000).
17. D. W. Noid, B. G. Sumpter, and B. Wunderlich, Macromolecules **23**, 664 (1990).
18. D. Rigby and R. J. Roe, Macromolecules **22**, 2259 (1989).
19. M. P. Allen and P. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
20. P. G. Khalatur, N. K. Balabaev, and A. S. Pavlov, Molec. Phys. **59**, 753 (1986).
21. О. М. Braun and Yu. S. Kivshar, Phys. Rep. **306**, 1 (1998).
22. F. Marchesoni, Phys. Lett. A **115**, 29 (1986).
23. N. R. Quintero, A. Sanchez, and F. G. Mertens, Europhys. J. B **16**, 361 (2000).
24. P. Pasqual and L. Vazquez, Phys. Rev. B **32**, 8305 (1985).
25. P. Biller and F. Petruccione, Phys. Rev. B **41**, 2139, 2145 (1990).

26. Y. Wada and H. Ishiuchi, *J. Phys. Soc. Jap.* **51**, 1372 (1981).
27. K. Fesser, *Z. Phys. B* **39**, 47 (1980).
28. Y. Wada and J. R. Schriffer, *Phys. Rev. B* **18**, 3897 (1978).
29. N. Theodoropoulos, *Z. Phys. B* **33**, 385 (1979).
30. M. Ogata and Y. Wada, *J. Phys. Soc. Jap.* **54**, 3425 (1985).
31. M. Ogata and Y. Wada, *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 1252 (1986).
32. F. Marchesoni and C. R. Willis, *Europhys. Lett.* **12**, 491 (1990).
33. N. Theodoropoulos and E. W. Weller, *Phys. Rev. B* **38**, 2749 (1988).
34. Е. А. Зубова, *ЖЭТФ* **120**, 1027 (2001).
35. P. Bordewijk, *Chem. Phys. Lett.* **32**, 592 (1975).
36. C. R. Ashcraft and C. R. Boyd, *J. Polymer Sci.: Pol. Phys. Ed.* **14**, 2153 (1976).
37. J. A. Sayre, St. R. Swanson, and R. R. Boyd, *J. Polymer Sci.: Polymer Physics Edition* **16**, 1739 (1978).
38. M. Buttiker and R. Landauer, *Phys. Rev. A* **23**, 1397 (1981).
39. M. Takayanagi, T. Aramaki, M. Yoshino, and K. Hoashi, *J. Polymer Sci.* **46**, 531 (1960).
40. M. de Langen and K. O. Prins, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 195 (1999).
41. М. А. Щербина, С. Н. Чвалун, В. И. Селихова, В. М. Неверов, В. А. Аулов, А. Н. Озерин, Н. Ф. Бакеев, *ВМС А* **41**, 1768 (1999).
42. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, М.-Л. (1945).
43. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jap.* **12**, 570 (1957).
44. J.-L. Syi and M. L. Mansfield, *Polymer* **29**, 987 (1988).