

УДК 539.375

©1995

## САМООРГАНИЗАЦИЯ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ И ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*А.И.Мелькер, Т.В.Воробьева*

Санкт-Петербургский государственный технический университет  
Поступило в Редакцию 14 июня 1994 г.

Методом молекулярной динамики исследована самоорганизация двумерной ангармонической цепочки атомов с сильным взаимодействием между ближайшими соседями и слабым взаимодействием между атомами, которые не являются ближайшими соседями. Обнаружено, что аморфная структура формируется в несколько стадий. Построена микроскопическая теория образования зигзагообразных цепей и сворачивания этих цепей в компактную аморфную либо частично кристаллическую структуру.

Известно, что свойства полимеров определяются не только их химическим составом, но и надмолекулярной структурой, т.е. структурой, которая зависит от взаимного расположения макромолекул [1-7]. Известно также, что многие полимеры кристаллизуются и что представления о структуре кристаллических полимеров были сформулированы еще в 30-е годы (модели Саутера, Сторкса и Германа [7,8]). Согласно одной из этих моделей (Саутер, 1932), кристаллические полимеры — это совокупность вытянутых параллельных макромолекул и только такие полимеры из жестких вытянутых цепей следует считать истинными кристаллами. По другой модели (Сторкс, 1938), кристаллы гибкоцепных полимеров образованы правильными складками макромолекул. Если по каким-либо причинам полимер плохо кристаллизуется, то в нем наряду с кристаллическими участками (мицеллами) сохраняются и аморфные области, которые создают бахрому вокруг мицелл (Герман, 1932).

Следует отметить еще одно обстоятельство. Практически в любом кристаллическом полимере содержатся аморфные области, а сами кристаллические полимеры, различаясь не только по их внутреннему строению, но и по форме, образуют ламели, фибриллы, дендриты, сферолиты и т.п. [8]. Надмолекулярную структуру этих сложных образований объясняют, используя при рассмотрении основные модели либо их вариации, что неизбежно порождает споры, поскольку приводимые экспериментальные доказательства, как правило, являются косвенными [4,7,8].

Очевидно, что, используя только структурные представления, которые по существу остаются простыми геометрическими схемами, а

также термодинамические либо любые другие макроскопические подходы, невозможно ответить на один из основных вопросов физики макромолекул: каков механизм кристаллизации; другими словами, что заставляет макромолекулы складываться или распрямляться при кристаллизации. Можно поставить и более общий вопрос: каковы причины самоорганизации макромолекул, которые приводят к появлению различных по форме и строению кристаллических структур. Ясно также, что в рамках традиционных методов теоретической физики решить эту проблему невозможно даже в случае простых полимеров, которые имеют не слишком сложный состав и не слишком большое число химических связей и физических взаимодействий, поскольку задача многочастичная и нелинейная. Следует, однако, иметь в виду, что в настоящее время сложился и успешно развивается новый стиль исследования — комбинация анализа и компьютерного эксперимента [9]. Применяя компьютерное моделирование, особенно в виде молекулярной динамики, можно наблюдать на атомном уровне различные процессы в системах, содержащих  $\sim 1000$  частиц, не вводя различные гипотезы, и тем самым проверить постулаты, на которых базируются умозрительные структурные модели. Молекулярно-динамические исследования носят в основном описательный характер, и в этом они сродни обычному эксперименту. Если затем большое количество полученных компьютерных данных удастся скомпоновать в теорию, то последующие компьютерные эксперименты становятся значительно более эффективными.

По-видимому, на первом этапе нецелесообразно исследовать поведение сложных систем, которые точно соответствуют каким-либо реальным макромолекулам. Как показывает практика [9], более перспективный подход заключается во всестороннем (компьютерном и аналитическом) исследовании простых базовых моделей. Отметим, что в физике твердого тела существует довольно простая базовая модель, которая позволяет преодолеть многие математические трудности и сделать понятными многие свойства кристаллов. Эта основная модель — прямолинейная цепочка атомов с одной степенью свободы или одномерный кристалл. На наш взгляд, двумерная и трехмерная линейные цепочки с различными типами локальных и нелокальных взаимодействий могли бы стать базовыми моделями физики макромолекул. Эти модели уже исследовались методом молекулярной динамики и, как показали предварительные эксперименты [9–11], обладают свойством самоорганизации, которое присуще реальным полимерам и биополимерам. В данной работе на примере довольно большой двумерной линейной цепочки из 500 атомов мы рассмотрим методом молекулярной динамики самоорганизацию макромолекул, которая приводит к образованию частично кристаллических полимеров, и построим простую аналитическую теорию этого явления.

## 1. Вычислительная процедура и результаты моделирования

В компьютерных экспериментах мы исследовали двумерную самоорганизацию ангармонической цепочки из 500 атомов с сильным взаимодействием между ближайшими соседями, и это взаимодействие описывалось потенциалом Морзе. Парное взаимодействие между атомами, которые не являются ближайшими соседями, считали слабым, и

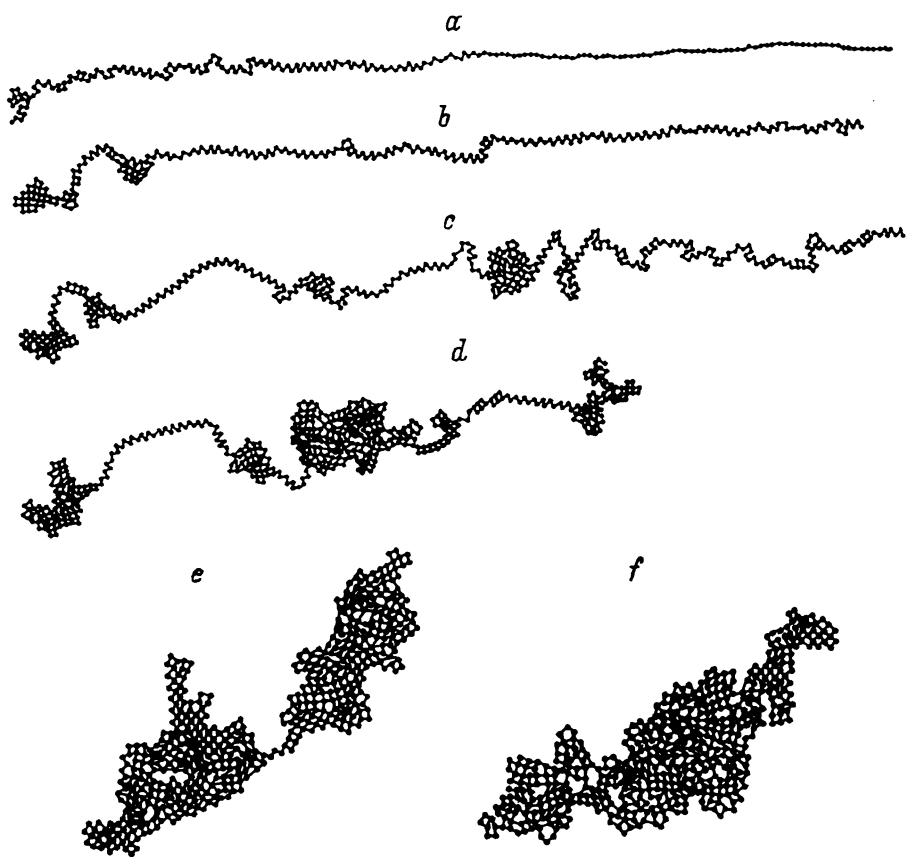


Рис. 1. Эволюция самопроизвольного сворачивания в комнатную структуру первоначально выпрямленной ангармонической цепочки из 500 атомов.

Для конформаций *a* и *b* показана только половина цепочки, для конформации *c* — три четверти цепочки.

это предположение реализовывали, уменьшив глубину потенциальной ямы в 25 раз. Кроме того, равновесное расстояние в случае взаимодействия вторых соседей увеличили в  $\sqrt{2}$  раз. В исходном состоянии выпрямленную цепочку приводили в состояние термодинамического равновесия, а затем наблюдали зарождение и эволюцию надмолекулярной структуры. Уравнения движения интегрировали численно методом Нордсика пятого порядка точности. Все вычисления проводили на персональном компьютере IBM AT 386, при этом одна эволюционная история охватывала 1200-1500 периодов атомных колебаний. В остальном методика компьютерных экспериментов не отличалась от использованной ранее [9-11].

На рис. 1 показана эволюционная динамика первоначально прямой ангармонической цепочки атомов. Видно, что цепочка начинает сворачиваться у свободных концов, создавая зародыши квадратной кристаллической решетки (рис. 1, *a, b*). Одновременно формируется и зигзагообразная структура, образование которой сопровождается появлением сильных поперечных волн (рис. 1, *c*). Эти волны сжимаются и коллапсируют, так что центры сворачивания возникают и в

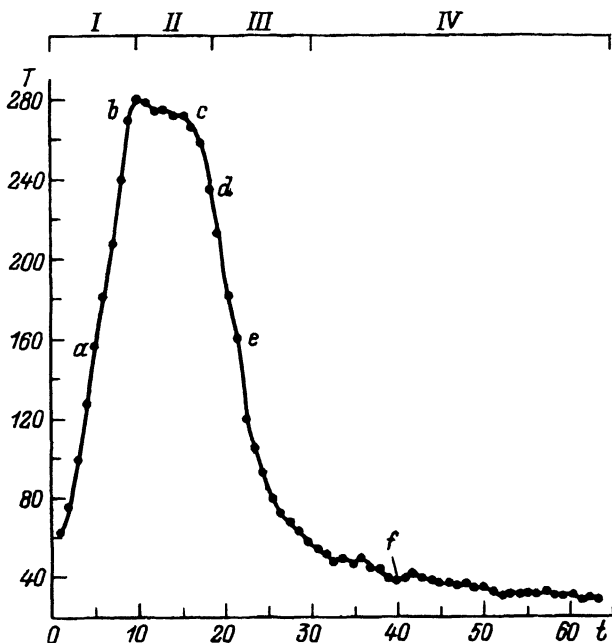


Рис. 2. Зависимость температуры ангармонической цепочки из 500 атомов от времени эволюции.

Буквы  $a-f$  соответствуют конформациям, показанным на рис. 1.

середине цепочки. Здесь трудно выделить какой-либо тип кристаллической решетки, поскольку структура сильно искажена (рис. 1,  $d$ ).

После этого отдельные зародыши кристаллической фазы начинают притягиваться друг к другу, образуя фибриллу (рис. 1,  $e$ ). Окончательная устойчивая конфигурация представляет собой фибриллу, состоящую из двух неправильных глобул (рис. 1,  $f$ ). Все эти процессы ведут вначале к нагреванию системы, температура которой достигает максимума, когда первоначально прямолинейная цепочка полностью превращается в зигзагообразную ленту (рис. 2, I). Следовательно, первую стадию эволюции можно назвать «формированием вторичной макромолекулярной структуры». Под первичной макромолекулярной структурой мы понимаем первоначальную прямолинейную цепочку атомов, которая может образоваться, как мы предполагаем, во время синтеза макромолекулы. Затем температура начинает уменьшаться, и во время этого уменьшения температуры (рис. 2, II) система становится полностью двумерной, так что вторую стадию можно назвать «превращением размерности». После этого система сжимается в фибриллу и начинает вращаться вокруг центра инерции, при этом температура резко падает (рис. 2, III). Эту стадию можно назвать «формированием надмолекулярной структуры». Дальнейшие изменения, связанные с упорядочением структуры, инициированы рептильным движением отдельных частей макромолекулы в областях с плохим ближним порядком. Во время этой стадии температура уменьшается очень медленно (рис. 2, IV).

## 2. Теория образования зигзагов

Чтобы понять механизм самоорганизации на первой стадии эволюции макромолекулы, рассмотрим изменение потенциальной энергии системы на этой стадии. С этой целью разобьем цепочку атомов на перекрывающиеся элементарные ячейки из четырех атомов (рис. 3, а). Пусть расстояние между граничными атомами равно  $3l$ . Поскольку глубина потенциальной ямы для взаимодействующих ближайших соседей намного больше, чем для любых других парных взаимодействий, можно считать, что элементарная ячейка состоит из трех жестких звеньев длины  $l$ , соединенных шарнирами. Левое крайнее звено может вращаться вокруг фиксированной точки  $A$ , следующее звено вокруг левого крайнего и т.д. Крайние левое и правое звенья связаны со средним стержнем круговыми пружинами в точках  $B$  и  $C$ . Упругость пружины в этих точках моделирует слабое взаимодействие между атомами, которые не являются ближайшими соседями. В механике кристаллической решетки это взаимодействие называют также нецентральной взаимодействием ближайших пар атомов [12]. Круговые пружины находятся в предельно растянутом состоянии, когда звенья лежат на прямой линии между опорами, а в точке  $D$  приложена некоторая сила. Это состояние неустойчивого равновесия, которое нарушается при малейшем вертикальном смещении любого внутреннего атома.

Далее мы в основном будем следовать подходу, разработанному Томпсоном [13], который исследовал устойчивость трехзвеньевых стержней, на которые действует сжимающая сила. Следует подчеркнуть, что мы переформулируем модель Томпсона для нашей проблемы. Поскольку рассмотренная система имеет две степени свободы, обозначим вертикальные смещения атомов  $B$  и  $C$  через  $q_1 l$  и  $q_2 l$  соответственно, где  $q_n$  — обобщенные координаты,  $n = 1, 2, \dots$ . В гармоническом приближении упругая энергия элементарной ячейки равна

$$U = \frac{K_\theta}{2} \sum_{n=1}^2 (\Theta_n - \theta)^2. \quad (1)$$

Здесь  $K_\theta$  — модуль упругости круговой пружины,  $\Theta = \pi - \gamma_0$ ,  $\gamma_0$  — равновесный валентный угол. Из рис. 3, б следует, что

$$\begin{aligned} \Theta_1 - \Theta &= \arcsin q_1 - \arcsin q - \arcsin(q_2 - q_1), \\ \Theta_2 - \Theta &= \arcsin q_2 - \arcsin q - \arcsin(q_2 - q_1), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $q = \sin \Theta$  — равновесная обобщенная координата. Пусть  $q_n - q$  — малые величины. Тогда

$$\begin{aligned} \Theta_1 - \theta &= (q_1 - q) - (q_2 - q_1), \\ \Theta_2 - \theta &= (q_2 - q) - (q_2 - q_1). \end{aligned} \quad (3)$$

Введем безразмерные смещения

$$\eta_n = q_n - q, \quad (4)$$

разложим произвольные смещения на симметричные и антисимметричные

$$\eta_s = (\eta_1 + \eta_2)/2, \quad \eta_n = (\eta_2 - \eta_1)/2 \quad (5)$$

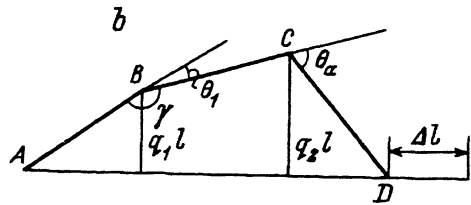
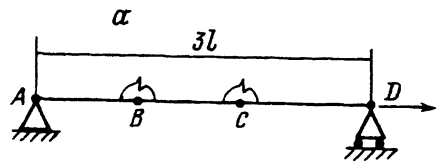


Рис. 3. Элементарная ячейка (а) ангармонической цепочки и модель Томпсона (b).

и запишем упругую энергию в диагональной форме

$$U = \frac{K_{\Theta}}{2}(2\eta_s^2 + 18\eta_a^2). \quad (6)$$

Если ячейка укорачивается в горизонтальном направлении на величину

$$\Delta l = l(3 + \sqrt{1 - \eta_1^2} - \sqrt{1 - \eta_2^2} - \sqrt{l - (\eta_2 - \eta_1)}) \cong l(\eta_s^2 - \eta_a^2), \quad (7)$$

то упругая энергия ячейки уменьшается на величину работы  $f\Delta$ , которая была сделана, чтобы растянуть ячейку от длины  $3l - \Delta l$  до длины  $3l$ . Следовательно, новая упругая энергия ячейки есть

$$\begin{aligned} U &= (1/2)(2K_{\Theta} - 2fl)\eta_s^2 + (1/2)(18K_{\Theta} - 6fl)\eta_a^2 = \\ &= (1/2)C_s^2\eta_s^2 + (1/2)C_a^2\eta_a^2, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$C_s = 2(K_{\Theta} - fl), \quad C_a = 6(3K_{\Theta} - fl) \quad (9)$$

представляют коэффициенты устойчивости.

Вплоть до этого момента мы предполагали, что коэффициенты  $K_{\Theta}$  и  $f$  являются постоянными. Однако для полуэмпирических ангармонических потенциалов, таких, как потенциал Морзе, Леннард-Джонса и др., которые широко распространены в физике твердого тела [9], коэффициенты  $K_{\Theta}$  и  $f$  в действительности являются нелинейными функциями валентного угла  $\gamma$  (рис. 4,а). Чтобы упростить задачу, аппроксимируем реальный потенциал сплайн-потенциалом [14], который в нашем случае имеет вид

$$\varphi(\gamma) = \begin{cases} \frac{K_1}{2}(\gamma - \gamma_0)^2 - \varphi_0, & 0 < \gamma < \gamma_c, \\ -\frac{K_2}{2}(\gamma - \gamma_m)^2, & \gamma_c < \gamma < \gamma_m, \\ 0, & \gamma > \gamma_m. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь  $K_1 > K_2 > 0$  — упругие модули,  $\gamma_0$  — равновесный валентный угол, который равен  $\pi/2$  в наших вычислениях,  $\varphi$  и  $\gamma_c$  — глубина потенциальной ямы и точка перегиба реального ангармонического потенциала соответственно,  $\gamma_m$  — угол обрезания, равный  $\pi$ . Сплайн-потенциал

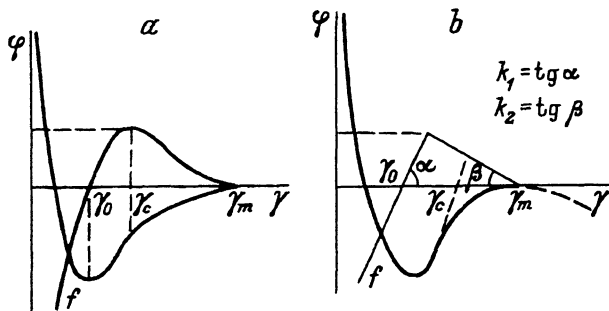


Рис. 4. Типичный ангармонический потенциал межатомного взаимодействия (а) и его аппроксимация сплайн-потенциалом (b).

состоит из двух парабол, соединенных вместе в точке перегиба реального потенциала, и очень полезен при анализе различных процессов в твердых телах [14], поскольку зависимость от аргумента имеет очень простой вид (рис. 4, b). Если использовать сплайн-потенциал, то число варьируемых коэффициентов сокращается до одного, а именно  $f(\gamma)$ .

Уменьшим валентный угол  $\gamma$  от  $\pi$  до  $\gamma_c$ . Из рис. 4, b видно, что сила увеличивается. При этом сначала антисимметричный коэффициент устойчивости становится равным нулю при  $f_a = 1/3K_2$ , а затем симметричный — при  $f_s = 1/K_2$ . Это означает, что для исходной прямолинейной структуры макромолекулы, антисимметричная мода устойчивости является более мягкой, чем симметричная. В результате образующаяся зигзагообразная структура состоит, главным образом, из антисимметричных зигзагов, а участки с симметричными зигзагами можно рассматривать как дефекты структуры. Таким образом, образование зигзагов на стадии формирования макромолекулярной структуры вызвано неустойчивостью первичной прямолинейной макромолекулярной структуры, которая, как предполагается, возникает при синтезе макромолекулы.

### 3. Теория складывания цепей

Рассмотрим теперь вторичную стадию эволюции — превращение квазиоднородной зигзагообразной ленты в двумерную частично кристаллическую структуру, т.е. превращение размерности. Эта стадия включает в себя несколько подстадий: зарождение волн изгиба (рис. 1, b, c), их коллапс (рис. 1, c) и притяжение коллапсированных волн изгиба друг к другу (рис. 1, d). Обсудим сначала первую подстадию — зарождение волн изгиба в зигзагообразной ленте. Строго говоря, потенциальная энергия любой цепочки атомов состоит как минимум из двух членов. Первый член — это потенциальная энергия сильных взаимодействий между ближайшими соседями, второй член — это потенциальная энергия слабых взаимодействий между вторыми соседями. Рассматривая образование изгибов, мы учитывали только второй член. Учтем теперь оба вклада в потенциальную энергию. Аналогично [12] охарактеризуем потенциальную энергию сильных взаимодействий с помощью относительного смещения ближайших соседей, а потенциальную энергию слабого взаимодействия — с помощью вари-

ации угла между соседними связями. В общем случае, когда равновесный валентный угол не равен  $\pi$ , соответствующие уравнения слишком сложны для последующего анализа, поэтому мы представим на рассмотрение более простую модель, которая тем не менее отражает главные черты процесса зарождения волн изгиба.

Предположим, что валентный угол равен  $\pi$ ; другими словами, заменим зигзагообразную ленту линейной цепочкой атомов. Однако мы будем рассматривать эту цепочку в континуальном приближении не как струну, а как тонкий стержень. Здесь есть принципиальная разница, поскольку только в стержне могут возникнуть поперечные колебания, которые затем приведут к его изгибу. Пусть цепочка атомов параллельна оси  $X$ . Обозначим через  $u_n$  и  $v_n$  соответственно продольные (вдоль оси  $X$ ) и поперечные (вдоль оси  $Y$ ) смещения атома  $n$  из его равновесного положения. Если смещаются два соседних атома, длина межатомной связи изменяется на величину

$$\Delta_n = \{(1 + u_n - u_{n-1})^2 + (v_n - v_{n-1})^2\}^{1/2} - l, \quad (11)$$

где  $l$ , как и раньше, параметр цепочки. Переходя от дискретного номера  $n$  к непрерывной координате  $x = nl$ , ограничимся в разложении функций  $\Delta_n = \Delta(x)$ ,  $u_n = u(x)$ ,  $v_n = v(x)$  первыми неисчезающими степенями производных. В этом случае

$$u_{n-1} = u_n - au_x, \quad v_{n-1} = v_n - av_x,$$

$$\Delta(x) = l\{(1 + 2\check{u}_x) + v_x^2\}^{1/2} - l = l(u_x + v_x^2/2). \quad (12)$$

Потенциальная энергия сильных ковалентных взаимодействий ближайших соседей равна интегралу по всей цепи

$$U_n = \frac{K}{2} \int \Delta^2(x) \frac{dx}{l}, \quad (13)$$

где  $K$  — модуль упругости. Этой энергии достаточно, чтобы описать малые продольные и поперечные колебания атомов в линейной цепочке. Однако, чтобы описать большие поперечные колебания атомов, т.е. волны изгиба, необходимо учесть еще и слабые взаимодействия вторых соседей. Как и в предыдущем разделе, аппроксимируем слабое взаимодействие круговой пружиной с модулем упругости  $K_\Theta$ . Если равновесный угол между двумя соседними ковалентными связями равен  $\pi$ , то угол отклонения можно записать в виде (рис. 5)

$$\Theta_n = \frac{1}{l} \{(v_n - v_{n-1}) + (v_n - v_{n-1})\}. \quad (14)$$

Аналогично предыдущим рассуждениям запишем в континуальном приближении

$$v_{n-1} = v_n - lv_x + \frac{l^2}{2} v_{xx}, \quad v_{n+1} = v_n + lv_x + \frac{l^2}{2} v_{xx},$$

$$\Theta_n = \Theta(x) = -lv_{xx}, \quad U_\Theta = \frac{K_\Theta}{2} \int \Delta^2(x) \frac{dx}{l}. \quad (15)$$



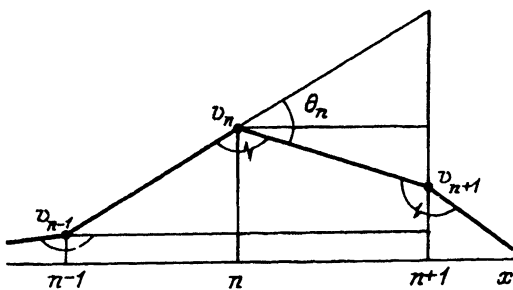


Рис. 5. Аппроксимация слабого взаимодействия вторых соседей с помощью круговых пружин, соединяющих ближайшие стержни.

Здесь  $U_{\Theta}$  — потенциальная энергия слабых нецентральных взаимодействий во всей цепочке. Полная потенциальная энергия равна

$$U = U_c = U_{\Theta} = \frac{1}{2} \int \{K\Delta^2(x) + K_{\Theta}\Theta^2(x)\} \frac{dx}{l} = \frac{1}{2} \int \{K(u_x + u_x v_{xx}^2) + K_{\Theta}v_{xx}^2\} \frac{dx}{l}. \quad (16)$$

Уравнения движения можно получить, взяв функциональные производные,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial T}{\partial u_t} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial U}{\partial u_x} \right), \quad \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial T}{\partial v_t} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial U}{\partial v_x} \right) - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{\partial U}{\partial v_{xx}} \right). \quad (17)$$

Здесь  $t$  — время,

$$T = \frac{m}{2} \int (u_t^2 + v_t^2) \frac{dx}{l} \quad (18)$$

— кинетическая энергия цепочки,  $m$  — масса атома. Уравнение движения для продольных колебаний  $u(x, t)$  имеет вид волнового уравнения, которое описывает колебание струны,

$$u_{tt} - c^2 u_{xx} = 0. \quad (19)$$

Здесь  $c = l\sqrt{K/m}$  — скорость звука, кроме того, мы опустили бесконечно малый член  $2v_x v_{xx}$ . Для поперечных колебаний  $v(x, t)$  соответствующее уравнение имеет вид

$$v_{tt} - c^2 \left\{ (u_{xx} v_x + u_x v_{xx}) - (K_{\Theta}/K) v_{4x} \right\} = 0. \quad (20)$$

Вплоть до этого момента мы, в основном, придерживались того же подхода, который изложен в монографии [12]. Далее мы не будем вводить радикальные упрощения, сделанные в [12], и постараемся решить строго два связанных уравнения (19) и (20). Известно [15], что решение волнового уравнения можно записать в виде плоских упругих волн, распространяющихся вдоль оси  $X$ ,

$$u = u_0 \exp\{i(qx - \omega t)\}. \quad (21)$$

Здесь  $u_0$  — амплитуда волны,  $q$  — волновое число,  $\omega = cq$  — циклическая частота. Рассмотрим стержень с закрепленными концами, для

которого  $v(x, t) = 0$  при  $x = 0$  и  $x = Nl$ , где  $N$  — номер последнего атома цепочки. Для такого стержня решения имеют вид стоячих волн

$$u = u_0 \cos(\omega t) \sin(qx). \quad (22)$$

Эти решения удовлетворяют граничным условиям, если

$$qNl = 2\pi n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (23)$$

т. е.

$$q = \frac{2\pi}{l} \frac{n}{N}. \quad (24)$$

Рассмотрим теперь поперечные колебания. Если исключить член

$$u_{xx}v_x + u_xv_{xx} = (u_xv_x), \quad (25)$$

который описывает взаимодействие продольных и поперечных колебаний, уравнение (20) принимает вид

$$v_{tt} + (K_{\Theta}/K)c^2v_{4x} = 0 \quad (26)$$

и описывает колебания стержней. При выбранных граничных условиях это уравнение имеет те же самые решения, что и в случае колебаний струны [15], но с другой частотой

$$\Omega = (K_{\Theta}/K)c^{1/2}q^2 \quad (27)$$

вместо  $\omega = cq$ . Будем искать аналогичное решение полного уравнения

$$v_u - c^2\{(u_xv_x)_x - (K_{\Theta}/K)\}v_{4x} = 0. \quad (28)$$

Сделаем подстановку

$$u(x, t) = u_0 \cos(\omega t) \sin(qx), \quad v(x, t) = y(t) \sin(qx). \quad (29)$$

Тогда мы получим следующее уравнение:

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \Omega^2[1 + h(x) \cos(\omega t)]y = 0, \quad (30)$$

где

$$h(x) = 2(K/K_{\Theta})(u_0/q) \cos(qx). \quad (31)$$

Уравнение (30) представляет собой уравнение Матье, которое подробно исследовано и описано в литературе [16,17]. Приближенное решение можно записать в виде [17]

$$y(t) = A \exp(st) \cos(\Omega + s/2t), \quad (32)$$

где

$$s = \frac{1}{2}\{(h\Omega/2)^2 - \varepsilon^2\}^{1/2}, \quad (33)$$

$\varepsilon \ll \Omega$ ,  $A$  — постоянная. Системы, описываемые уравнением Матье, совершают периодическое движение, и их энергия возрастает за счет внешней силы, если  $-h\Omega/2 < \varepsilon < h\Omega$ . Это явление известно как параметрический резонанс.

В нашем случае продольные колебания играют роль внешней силы для поперечных колебаний, однако амплитуда последних не увеличивается до бесконечности. Поскольку длина цепочки постоянна, поперечные волны с большой амплитудой начинают сжиматься. При этом начинают действовать слабые взаимодействия между атомами, которые не являются первыми и вторыми соседями. В результате сжатия поперечные волны коллапсируют, образуя зародыши кристаллической или аморфной структуры. Таким образом, причиной складывания в рассмотренном случае является параметрический резонанс поперечных колебаний зигзагообразной макромолекулы.

#### 4. Почему кристаллические полимеры являются частично кристаллическими?

Обсудим теперь результаты данной работы в сравнении с предыдущими исследованиями [9,10,18], в которых также изучали двумерную самоорганизацию ангармонических цепочек атомов с аналогичными граничными и начальными условиями. Единственное различие состоит в выборе равновесного расстояния в межатомном потенциале, описывающем слабое взаимодействие между ближайшими соседями. Так, в работах [9,10] использовали схему  $(1, 1/25, 1/25)$ , что означает следующее: сильное взаимодействие между ближайшими соседями описывается потенциалом Морзе, у которого равновесное расстояние между атомами и глубина потенциальной ямы принимаются за единицу измерения, слабое взаимодействие между вторыми соседями описывается потенциалом Морзе, у которого равновесное расстояние по-прежнему равно единице, а глубина потенциальной ямы уменьшена в 25 раз, слабое взаимодействие между любыми другими соседями, кроме первых и вторых, такое же, как между вторыми. В результате самоорганизации ангармоническая цепочка атомов создала почти идеальную треугольную решетку с небольшим числом дефектов кристаллической структуры в виде пор, вакансий и дислокаций. Следует подчеркнуть, что хотя треугольная решетка является почти идеальной, цепочка складывается совершенно произвольным образом: в ней наблюдаются как прямолинейные участки, так и зигзаги обоих видов, порожденные как симметричной, так и антисимметричной модой устойчивости (рис. 6). В дальнейшем мы будем для краткости называть их симметричными и антисимметричными зигзагами.

В работе [18] использовали схему  $(1, \sqrt{2}/25, \sqrt{2}/25)$ , т.е. по сравнению с предыдущим случаем для всех слабых (локальных и нелокальных) взаимодействий. В результате самоорганизации цепочка сложилась таким образом, что в ней можно выделить искаженные симметричные зигзаги (в основном в центре образовавшейся фибриллы) и антисимметричные зигзаги (в основном по периферии фибриллы), которые соединены между собой либо короткими (1–2 звена) прямолинейными отрезками, либо более длинными (3–5 звеньев) криволинейными отрезками цепи, в результате образовалась полностью аморфная структура с точечными дефектами вакансионного типа, которые очень похожи на аналогичные дефекты, наблюдаемые в обычных аморфных материалах, например в металлических стеклах [19].

В данной работе мы применили схему  $(1, \sqrt{2}/25, 1/25)$  и получили частично кристаллическую структуру с квадратной решеткой, которая образована симметричными и антисимметричными зигзагами.

Сравним теперь все эти результаты. Такое сопоставление приводит к двум важным выводам. С одной стороны, нет принципиальной разницы в механизмах эволюции ангармонической цепочки атомов в кристаллическую структуру с треугольной или квадратной решеткой или даже в аморфную структуру. С другой стороны, небольшая вариация равновесного расстояния в потенциале слабого взаимодействия между вторыми и последующими соседями приводит к драматическим последствиям, создавая кристаллические, частично кристаллические и даже аморфные структуры.

Как можно объяснить эти результаты? Мы считаем, что главной причиной появления той или иной структуры является совместимость потенциальных рельефов сильного и слабого (локального и нелокального) взаимодействия. Если равновесные расстояния для всех видов взаимодействий (сильных, слабых, локальных и нелокальных) равны, то имеет место полная совместимость и в двумерном случае цепь сворачивается в кристалл с треугольной решеткой. В этом случае полностью отсутствует аморфная фаза, может присутствовать фаза свободного объема, а дефектами являются те же дефекты, которые присущи обычным двумерным кристаллам с треугольной решеткой [20]. По-видимому, такая ситуация никогда не реализуется в полимерах, поскольку в этом случае валентный угол должен равняться  $\pi/3$ . Трудно представить себе атомные орбитали с таким валентным углом, так как из *s*- и *p*-орбиталей невозможно построить ортогональные гибридные орбитали, углы между которыми были бы меньше  $\pi/2$  [21]. Тем не менее компьютерные эксперименты, проведенные с соответствующим набором потенциалов, служат хорошим ключом для расшифровки более сложных структур.

Если используется схема  $(1, \sqrt{2}/25, 1/25)$ , то валентный угол равен  $\pi/2$ . Это реальная ситуация, поскольку такой валентный угол характерен для простых полимерных цепей, например, серы и селена [22] и соответствует углу между *p*-орбиталями [21]. Со структурной точки зрения прямолинейные отрезки и симметричные зигзаги создают вокруг себя потенциальный рельеф слабого взаимодействия, симметрия которого не совпадает с симметрией квадратной решетки (рис. 6, *a*). Однако искаженную квадратную решетку (паракристалл, по терминологии, используемой в [8]) можно легко получить из параллельных антисимметричных зигзагов (рис. 6, *b*). В этом случае потенциальные рельефы сильного и слабого взаимодействия практически совпадают с квадратной решеткой. К дефектам такой структуры можно отнести фазу свободного объема, а также дефекты упаковки, появляющиеся на границах между симметричными и антисимметричными зигзагами. Эти дефекты напоминают зернограничные дефекты в обычных кристаллах [9],

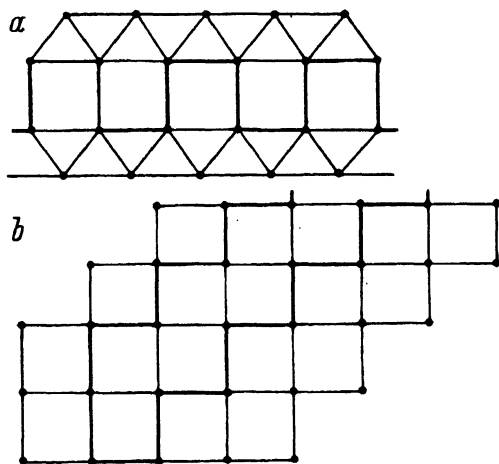


Рис. 6. Потенциальный рельеф сильных и слабых взаимодействий вокруг симметричного (*a*) и параллельных антисимметричных (*b*) зигзагов

а экспериментальные методы воспринимают их как аморфные области. Можно сказать, что причиной появления таких понятий, как степень кристалличности, частичная кристалличность, является структурная несовместимость симметричных и антисимметричных зигзагов.

В схеме  $(1, \sqrt{2}/25, \sqrt{2}/25)$  валентный угол по-прежнему равен  $\pi/2$ , однако здесь все элементы структуры: прямоугольные отрезки, симметричные и антисимметричные зигзаги — порождают потенциальные рельефы, которые несовместимы ни с какой кристаллической решеткой. Эти несовместимые друг с другом структурные элементы порождают аморфное состояние.

Следует подчеркнуть, что представление о совместимых и несовместимых основных элементах структуры, которыми являются прямолинейные отрезки, симметричные и антисимметричные зигзаги, как показали предварительные эксперименты, полностью применимо и в трехмерном случае. Это представление позволяет с единых позиций анализировать на атомном уровне структуру аморфных и кристаллических полимеров.

#### Список литературы

- [1] Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
- [2] Степанов Р.В., Шлепский О.Ф. Введение в механику полимеров. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1975.
- [3] Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
- [4] Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978.
- [5] Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Химия, 1981.
- [6] Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М., 1983.
- [7] Привалко В.Н. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
- [8] Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
- [9] Мелькер А.И. Моделирование эксперимента. М.: Знание, сер. Физика. № 10, 1991.
- [10] Мелькер А.И., Воробьева Т.В., Говоров С.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 76.
- [11] Мелькер А.И., Говоров С.В., Бунгов В.Н. // Актуальные проблемы прочности. Тр. XXV Всес. семинара (Старая Руса, 1-5 апреля 1991 г.) / Под. ред. В.А. Лихачева. Новгород, 1991. Т. 2. С. 28.
- [12] Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972.
- [13] Томпсон Дж. М.Т. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. М.: Мир, 1985.
- [14] Михайлин А.И., Мелькер А.И. // Хим. Физика. 1985. Т. 4. С. 15.
- [15] Смирнов В.И. Курс высшей математики. М.: ГИТТЛ, 1957. Т. 2.
- [16] Боголюбов Н.Н., Митропольский Ю.А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М.: Наука, 1974.
- [17] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1988.
- [18] Melker A.I., Vorobyeva T.V. // Phase transitions and relaxation in system with competing energy scales NATO Advanced Study Institute, Geilo, Norway, April 13-23 1993, Institutt for Energiteknikk. P. 98.
- [19] Мелькер А.И., Иванов А.А., Говоров С.В. // Моделирование на ЭВМ дефектов и процентов в металлах. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1990. С. 93.
- [20] Мелькер А.И., Говоров С.В., ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3597.
- [21] Маррел Дж., Кеттел С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
- [22] Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.