

## СОЛИТОН – АНТИСОЛИТОННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

*Е.С.Шиховцева, О.А.Пономарев<sup>1)</sup>*

*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН  
450065 Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 5 мая 1997 г.

Исследована динамика солитон – антисолитонного взаимодействия для системы, описываемой возмущенным уравнением синус-Гордона. В зависимости от строения полимерной молекулы и характера внешнего воздействия получены условия устойчивости образования высокопроводящего канала (солитон – антисолитонное рассеяние без аннигиляции).

PACS: 71.20.Nk, 73.61.Ph

К настоящему времени экспериментально установлено, что переход тонких пленок некоторых кислородсодержащих полимеров в высокопроводящее состояние [1–4] обусловлен образованием тонких проводящих каналов. Возможный механизм образования таких каналов предложен в работе [5] как результат солитоноподобного распространения поводящего состояния вдоль полимерной молекулы, обусловленного разрывом С–О-связей углерода основной молекулы с кислородом боковой группы и поворотом боковой группы. Этот подход позволяет получить устойчивый канал даже с учетом радиационных потерь энергии при движении солитона и межмолекулярных перескоках солитонного возбуждения [6]. Для описания переходов диэлектрик–металл под влиянием сосредоточенных на поверхности внешних воздействий (например, сверхмалого одноостного давления  $\sim 10^2$  Па) [5, 6], влияния на образование канала внешнего воздействия, равномерно распределенного по толщине пленки (например, сильного переменного электрического поля с напряженностью  $\sim 10^5 - 10^6$  В/см) [7], можно ограничиться односолитонными решениями. Однако существуют типы внешних воздействий, вызывающие поворот боковой группы во внутреннем (не находящемся на границе пленки) фрагменте молекулы. При этом возможно встречное движение возбуждений и, в частности, солитон – антисолитонные столкновения. К таким внешним воздействиям относится, например, облучение пленки электронным пучком [8, 9]. Кроме того, двухсолитонные решения необходимо рассматривать всегда при описании влияния границы пленки на образование канала. Так при прохождении возбуждения до конца канала на поверхности пленки возможно отражение солитона и движение антисолитона в отрицательном направлении. Случай, когда отражения антисолитона на границе не происходит, также описывается в рамках дублетного решения, если считать, что на границе происходит аннигиляция солитона с виртуальным антисолитоном и, таким образом, солитон исчезает. Данная работа посвящена исследованию влияния на образование каналов солитон – антисолитонных столкновений. Рассмотрен вклад вырождения по энергии основного состояния

<sup>1)</sup> e-mail: igor@physics.bash.ru

боковой группы, радиационных потерь и начальных условий возникновения возбуждений в формирование характера рассеяния.

Для получения дублетного решения используем гамильтониан [6] квазиодномерной полимерной молекулы с боковыми группами:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum \epsilon_n a_{i,n}^+ a_{i,n} + \frac{J_1}{2} \sum (\sin^2 \varphi_{i,n} + \sin^2 \varphi_{i,n+g}) (a_{i,n}^+ a_{i,n+g} + a_{i,n+g}^+ a_{i,n}) + \\
 & + J_2 \sum \sin^2 (\varphi_{i,n+g} - \varphi_{i,n}) (a_{i,n}^+ a_{i,n+2g} + a_{i,n+2g}^+ a_{i,n}) + \sum_{i \neq j} J_{i,j} a_{i,n}^+ a_{j,n} + \sum \frac{(M_{i,n}^z)^2}{2I} + \\
 & + \frac{U}{2} \sum (1 - \cos(4\varphi_{i,n})) + \frac{A}{2} \sum (1 - \cos(2\varphi_{i,n})). \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь  $a_{i,n}^+$  и  $a_{i,n}$  – операторы рождения и уничтожения электрона с энергией  $\epsilon_n$  в  $n$ -м фрагменте  $i$ -й полимерной нити,  $\varphi_{i,n}$  – угол поворота боковой молекулы;  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_{ij}$  – параметры обменного взаимодействия, более подробно описанные в [6],  $M_{i,n}^z$  – оператор момента импульса боковой молекулы,  $I$  – момент инерции боковой молекулы относительно поворота на угол  $\varphi_{i,n}$ . Величины  $U$  и  $A$  определяют зависимость энергии боковой молекулы от ее положения относительно основной цепи.

Значение угла  $\varphi_{i,n}$  вдоль цепи характеризует проводимость полимерной молекулы. Перевод фрагмента полимерной молекулы из диэлектрического состояния ( $\varphi_{i,n} = 0$ ) в проводящее ( $\varphi_{i,n} = \pi/2$ ) осуществляется поворотом боковой группы. Вводя, согласно [6], потери на излучение при взаимодействии боковой группы с основной цепью своей полимерной молекулы  $\sigma_1$  и потери на излучение при взаимодействии с соседними молекулами  $\sigma_2$ , имеем уравнение движения для  $\varphi_{i,n}$  [6]:

$$\frac{d^2 y}{dt_1^2} = -\sin(y) + \frac{d^2 y}{dx_1^2} + \epsilon \cdot \sin(y/2) - \sigma_1(y) \left| \frac{dy}{dt_1} \right| - \sigma_2 \frac{dy}{dt_1}. \quad (2)$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 y = 4\varphi_{i,n}, \quad t_1 = 2t(U/I)^{1/2}, \quad x_1 = x(2U/\beta)^{1/2}, \quad \epsilon = -(A+\alpha)/U, \quad \sigma_1(y) = \sigma_{10} \sin(y/2), \\
 \alpha = (J_1/2) \langle a_{i,n}^+ a_{i,n+g} + a_{i,n+g}^+ a_{i,n} \rangle, \quad \beta = (J_2/2) \langle a_{i,n}^+ a_{i,n+2g} + a_{i,n+2g}^+ a_{i,n} \rangle.
 \end{aligned}$$

Анализ положительных решений уравнения (2) показывает [6], что наличие вырождения по энергии основного состояния и внутримолекулярное трение ускоряют движение солитона ( $y(x \rightarrow -\infty) = 0$ ,  $y(x \rightarrow +\infty) = 2\pi$ ) в положительном направлении и антисолитона ( $y(x \rightarrow -\infty) = 2\pi$ ,  $y(x \rightarrow +\infty) = 0$ ) в отрицательном направлении. Для отрицательных решений имеет место обратная закономерность. Введение явной зависимости  $\sigma_1(y)$  позволяет описывать многосолитонные (в частности, дублетные) решения, для односолитонных решений это приводит лишь к перенормировке коэффициента трения  $\sigma_1$ . Радиационные потери от взаимодействия с соседними полимерными молекулами вызывает торможение любого возбуждения в обеих направлениях.

Для изменения динамики солитон – антисолитонного рассеяния используем медленно меняющееся со временем дублетное решение возмущенного уравнения синус-Гордона [10]:

$$y = -4 \operatorname{arctg}(\operatorname{sh}(T)/\operatorname{uch}(\psi)), \quad (3)$$

где

$$T = \left[ \int_0^{t_1} u(t') dt' + x_0(t_1) \right] (1 - u^2)^{(1/2)}, \quad \psi = x_1(1 - u^2)^{(-1/2)}. \quad (3)$$

Перед столкновением решение (3) представляет собой солитон ( $y(x \rightarrow -\infty) = 0$ ,  $y(x \rightarrow +\infty) = 2\pi$ ), движущийся слева направо со скоростью  $u$  и антисолитон ( $y(x \rightarrow -\infty) = 2\pi$ ,  $y(x \rightarrow +\infty) = 0$ ), движущийся справа налево со скоростью  $u$ . Если при столкновении не происходит их аннигиляции, то после прохождения друг сквозь друга получается солитон ( $y(x \rightarrow -\infty) = -2\pi$ ,  $y(x \rightarrow +\infty) = 0$ ), движущийся слева направо со скоростью  $u$  и антисолитон ( $y(x \rightarrow -\infty) = 0$ ,  $y(x \rightarrow +\infty) = -2\pi$ ), движущийся справа налево со скоростью  $u$ ;  $T(t_1)$  представляет собой расстояние между солитоном и антисолитоном, в данном представлении  $T < 0$  до столкновения,  $T > 0$  после столкновения и рассеяние происходит при  $T = 0$ .

На основе теории возмущений для уравнений синус-Гордона, развитой в [10], запишем систему уравнений для параметров  $u(t_1)$  и  $T(t_2)$ , входящих в решение (3):

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt_1} &= \frac{\text{ch}(T)(1 - u^2)u^2 FL}{\text{sh}^2(T) + u^2} - \frac{\pi\sigma_{10}}{4} u(1 - u^2)\text{sh}(T)\text{ch}^2(T)N, \\ \frac{dT}{dt_1} &= \frac{u}{\sqrt{1 - u^2}} - \left\{ 8uF \left[ \frac{2L}{\text{sh}^2(T) + u^2} M + \right. \right. \\ &+ \left. \frac{1}{(1 - u^2)\sqrt{\text{sh}^2(T) + u^2}} \ln \left| \frac{\sqrt{\text{sh}^2(T) + u^2} + \text{sh}(T)}{u} \right| \right] - \\ &\left. - 32\sigma_{10}\text{sh}(T)\text{ch}(T) \left[ \pi MN - \text{sh}(T)J u^5(1 - u^2)^{-1} \right] \right\} K^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь

$$\begin{aligned} F &= \frac{\epsilon}{2} \text{sh}(T)\sqrt{1 - u^2} - \sigma_2 u \text{ch}(T), \quad N = \frac{4u^2 + \text{sh}^2(T)}{(u^2 + \text{sh}(T))^5/2}, \\ M &= \left( \frac{T u^2 \text{ch}(T)}{1 - u^2} - \text{sh}(T) \right), \quad J = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{ch}^2(\psi)\text{sh}(\psi)\psi d\psi}{(u^2 \text{ch}^2(\psi) + \text{sh}^2(\psi))^3}, \\ L &= \frac{1}{u^2} + \frac{1}{2\text{sh}(T)\sqrt{\text{sh}^2(T) + u^2}} \ln \left| \frac{\sqrt{\text{sh}^2(T) + u^2} + \text{sh}(T)}{\sqrt{\text{sh}^2(T) + u^2} - \text{sh}(T)} \right|, \\ K &= \frac{d}{du} \left\{ \frac{16u^3 \text{ch}^2(T)L}{\sqrt{1 - u^2}(\text{sh}^2(T) + u^2)} \right\}. \end{aligned}$$

Характер взаимодействия на малых расстояниях солитона и антисолитона, являющихся решениями уравнения (2), можно представить, рассмотрев изменение скоростей солитона и антисолитона вблизи области рассеяния  $T = 0$  (рис.1). Решение системы (4) в режиме рассеяния без аннигиляции показывает, что скорость  $u$  в области рассеяния меняется достаточно плавно (см. далее рис.2), поэтому качественное представление об изменении скорости со временем может быть получено из первого уравнения системы (4) в предположении

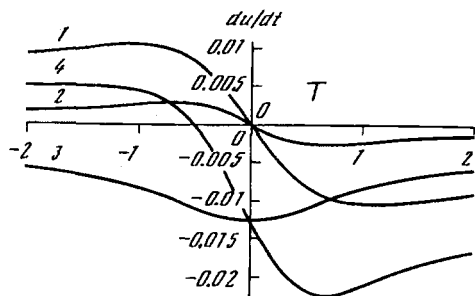


Рис.1. Изменение скоростей солитона и антисолитона вблизи области рассеяния  $T = 0$  в режиме рассеяния без аннигиляции. Кривая 1 описывает вклад вырождения по энергии основного состояния боковой группы, 2 – вклад радиационных потерь от внутримолекулярного трения, 3 – вклад межмолекулярного трения, 4 – результирующая зависимость

$u = u_m$ , где  $u_m$  – усредненная скорость прохождения возбуждения через точку  $T = 0$ . При этом чем больше  $u_m$ , тем более плавными получаются зависимости  $du(T)/dt$ . На рис.1 представлены кривые для  $\epsilon = -0.2$ ,  $\sigma_{10} = 0.01$ ,  $\sigma_2 = 0.03$ ,  $u_m = 0.9$ . Из рисунка видно, что при сближении солитона и антисолитона ( $T < 0$ ) их скорости возрастают, а при удалении после рассеяния ( $T > 0$ ) – убывают, то есть имеет место притяжение. Но в отличие от взаимодействия возбуждений, являющихся решениями простого уравнения синус-Гордона, которые также притягиваются (для больших расстояний между ними потенциал притяжения оценивается как  $\exp(-kT)$  [11]), в рассматриваемом здесь случае взаимодействие носит более сложный характер. Результирующая зависимость  $du(T)/dt$  получается не симметричной относительно точки  $T = 0$ . При достаточно малых  $\epsilon$  и  $\sigma_{10}$  по сравнению с  $\sigma_2$  результирующая зависимость  $du(T)/dt$  может полностью лежать в отрицательной области и до столкновения солитон и антисолитон отталкиваются. Рис.1 описывает рассеяние без аннигиляции. Если при столкновении дублетное решение (3) разрушается, то  $u^2$  становится отрицательным, вместо (3) образуется бризер вблизи  $T = 0$ .

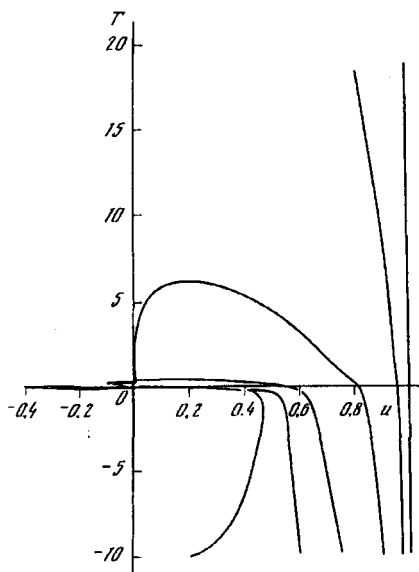


Рис.2. Фазовые диаграммы дублетного решения для  $\epsilon = -0.1$ ,  $\sigma_{10} = 0.01$ ,  $\sigma_2 = 0.09$  и различных начальных скоростей  $u_0 = u(T_0) = 0.2; 0.6; 0.75; 0.9; 0.97; 1.0$ .  $T_0 = -10$

Решения системы уравнений (4) для  $u(t_1)$  и  $T(t_1)$  полностью определяют эволюцию дублетного решения (3). Для каждого соотношения между  $\sigma_{10}$ ,  $\sigma_2$  и  $\epsilon$  существует определенная пороговая начальная скрасть, ниже которой происходит разрушение дублетного решения. Очевидно, что при преобладании внутримолекулярного трения над потерями энергии от взаимодействия с соседними молекулами и при больших  $|\epsilon|$  ( $\epsilon < 0$  для всех полимеров, в которых нижнее по энергии положение боковой группы соответствует диэлектрическому состоянию соответствующего фрагмента молекулы) значение пороговой скорости уменьшается. При столкновении без аннигиляции канал закрывается только на короткое время (время прохождения двойного солитона по каналу, получаемое из решения системы (4), как время, необходимое для изменения  $T$  с  $T_0$  до  $T = T_0 + h$ , где  $h$  – длина канала) и происходит восстановление канала после рассеяния. Рассеяние с аннигиляцией разрушает проводящий канал. Аннигиляция может происходить без колебаний около  $T = 0$  (на рис.2 это кривые, соответствующие начальным скоростям  $u_0 = 0.2; 0.6$ ) или после колебаний около  $T = 0$  ( $u_0 = 0.75$ ). Но с точки зрения разрушения проводящего канала эти оба случая равнозначны. Для фазовых диаграмм с  $u_0 = 0.9; 0.97, 1.0$  на рис.2 происходит столкновение без аннигиляции в точке  $T = 0$  и проводящий канал восстанавливается. Следует, однако, отметить, что двойное солитонное решение уравнения (2) менее устойчиво, чем односолитонные решения. Смена знака солитона и антисолитона в момент рассеяния приводит к тому, что ускорение сменяется торможением и решение распадается уже после столкновения в  $T = 0$  (кривая для  $u_0 = 0.9$ ). Абсолютно устойчивым является только решение с  $u_0 = 1.0$ , для которого  $du/dt = 0$ . Некоторое возрастание скорости до столкновения на кривой с  $u_0 = 0.2$  объясняется тем, что при  $\sigma_2 > \sigma_p$  движения солитона и антисолитона стремятся выйти на равновесные скорости  $u_{s,a} = \pm [1 + 4(\sigma_p - \sigma_2)^2/\epsilon^2]^{-1/2}$  ( $\sigma_p = \sigma_{10}\pi/4$  – перенормированный коэффициент трения, множитель  $\pi/4$  появляется в результате замены  $\sigma_1 = \text{const}$  на  $\sigma_1(y)$ ) [6]. В данном примере, даже если бы начальное расстояние позволило набрать равновесную скорость, все равно  $|u_{s,a}|$  меньше пороговой скорости  $u_*$  аннигиляции солитон – антисолитонной пары ( $u_*$  определяется соотношением  $\sigma_{10}$ ,  $\sigma_2$  и  $\epsilon$ , при  $u(T=0) < u_*$  происходит аннигиляция). В принципе же возможно такое встречное движение с очень малыми начальными скоростями и большими начальными расстояниями  $T_0$ , что при условии  $|u_{s,a}| > u_*$  столкновения будут происходить без разрушения канала.

Чтобы использовать эти решения для объяснения экспериментов по облучению пленки электронным пучком, необходимо заметить следующее. При облучении пленки монохроматическим электронным пучком с энергией  $E_0$  боковая группа получает энергию возбуждения  $qE_0$ , где  $q$  – коэффициент передачи. В то же время, энергия солитона (антисолитона)  $E_s$  связана с его скоростью  $u$ :  $E_s = 8(1-u^2)^{1/2}$ . Таким образом, солитон и антисолитон рождаются с одинаковыми скоростями (что необходимо для рассеяния) и их начальные скорости определяются через энергию электронного пучка:  $qE_0 = 8(1-u^2)^{-1/2}$ . Отбор каналов происходит по  $T_0$  и  $u_0$ . Получает объяснение наблюдаемое экспериментально [9] исчезновение слабосветящихся каналов и связь времени задержки образования и разрушения каналов с энергией пучка [8]. Еще одно необходимое уточнение связано с солитон – антисолитонными столкновениями в составном канале. Казалось бы, межмолекулярный перескок одного из возбуждений разрушает дублетное решение, так как при этом несинхронно из-

меняются скорости солитона и антисолитона. Но как показывает анализ (см. систему уравнений (4) и рис.2 работы [6]), происходит достаточно быстрая релаксация скорости и дублетное решение можно сохранить, вводя дополнительное время задержки. Если же межмолекулярный перескок одного из возбуждений происходит при малом расстоянии между солитоном и антисолитоном и времени до столкновения не достаточно для релаксации, то солитон и антисолитон встречаются с разными скоростями. Следовательно, они не взаимодействуют и разрушения канала не происходит.

Таким образом, получено дублетное решение возмущенного уравнения синус-Гордона, описывающего квазиодномерную полимерную молекулу с вырожденным по энергии основным состоянием боковой группы. Исследованы условия солитон – антисолитонного рассеяния без разрушения и с аннигиляцией солитон – антисолитонной пары, то есть режимы с сохранением и разрушением проводящего канала.

- 
1. Н.С.Ениколопян, Л.Н.Григоров, С.Г.Смирнова, Письма в ЖЭТФ **49**, 326 (1989).
  2. О.В.Демичева, С.Г.Смирнова, В.М.Андреев, Л.Н.Григоров, Высокомолекулярные соединения **32(В)**, 3 (1990).
  3. В.Н.Архангородский, Е.Г.Гук, А.М.Ельяшевич и др., ДАН СССР **309**, 603 (1989).
  4. А.Н.Лачинов, А.Ю.Жеребов, В.М.Корнилов, Письма в ЖЭТФ **52**, 742 (1990).
  5. О.А.Пономарев, Е.С.Шиховцева, ЖЭТФ **107**, 637 (1995).
  6. Е.С.Шиховцева, О.А.Пономаев, Письма в ЖЭТФ **64**, 468 (1995).
  7. E.S.Shikhovtseva and O.A.Ponomarev, Physica A **231**, 484 (1995).
  8. В.М.Корнилов, А.Н.Лачинов, Письма в ЖЭТФ **61**, 504 (1995).
  9. В.М.Корнилов, А.Н.Лачинов, Письма в ЖТФ **20**, 13 (1994).
  10. D.W.Mc.Layghlin and A.C.Scott, Phys. Rev. **A18**, 1652 (1978).
  11. R.Rajaraman, Phys. Rec. **D 15**, 2866 (1977).