

УДК 541.64:539(199+3)

©1993

## ВЛИЯНИЕ ИНЕРЦИОННОСТИ СРЕДЫ НА ОБОБЩЕННУЮ ЛАНЖЕВЕНОВСКУЮ ДИНАМИКУ СОЛИТОНА В ЦЕПОЧКЕ МОРЗЕ

*И.Н.Жданова, Л.С.Заргин, Л.И.Маневич*

Рассмотрена динамика солитона в ангармонической цепочке Морзе — аналоге проходной цепи аморфной прослойки аморфно-кристаллического полимера — в конденсированной инерционной среде в рамках подхода обобщенной ланжевенновской динамики. В численном эксперименте на ЭВМ для одномерной модели проходной цепи полиэтилена в вязкоупругой жидкости Максвелла с одним временем релаксации изучена зависимость времен жизни солитона от температуры, вязкоупругих свойств и меры инерционности среды.

Существенно нелинейные локализованные возбуждения солитонного типа (далее именуемые солитонами) определяют поведение полимерных систем во многих физических процессах: при интенсивном ударном нагружении, при механодеструкции и др. В работе [1] приведен обзор результатов численных экспериментов на ЭВМ по изучению распространения возбуждений такого типа в изолированных ангармонических цепях методом молекулярной динамики. В работе [2] исследована динамика солитона в одномерной цепочке Морзе — аналоге проходной цепи аморфной прослойки аморфно-кристаллического полимера — в конденсированной среде. Вязкоупругая среда описана в рамках подхода обобщенной ланжевенновской динамики, использованного ранее для описания поведения полимерной цепи в среде себе подобных, например, в теоретической работе [3] и в численных экспериментах на ЭВМ [4]. В работе [2] рассмотрен случай максвелловской вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации, инерционные свойства которой не проявляются.

Цель данной работы, продолжающей исследование [2], состояла в определении влияния инерционных свойств вязкоупругой среды на динамику солитона в ангармонической одномерной цепочке Морзе. В численном эксперименте на ЭВМ впервые установлены времена жизни солитона в цепи Морзе в зависимости от температуры и вязкоупругих свойств инерционной максвелловской жидкости с одним временем релаксации. Изучена зависимость времени жизни солитона от меры инерционности вязкоупругой среды, проведено сопоставление результатов с неинерционным случаем.

### 1. Численная модель

Для описания динамики проходной цепи в аморфной прослойке аморфно-кристаллического полимера используем подход обобщенной

Рис. 1. Одномерная проходная цепь  $a$  в аморфной прослойке аморфно-кристаллического полимера.

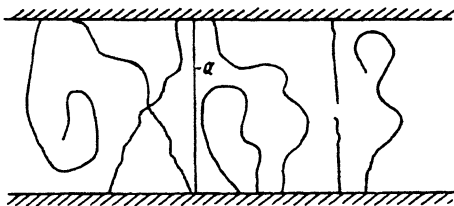


Рис. 2. Одномерная модель проходной цепи.

стохастической или лавжевенновской динамики. Основная идея этого подхода состоит в том, что в отличие от детерминированной ньютоновской динамики возможно рассмотрение стохастической динамики некоторого выделенного множества переменных термодинамической системы, тогда как влияние остальных заменяется эффективной вязкоупругой средой со стохастической компонентой, удовлетворяющей флуктуационно-диссипативной теореме.

Рассмотрим одномерную модель проходной цепи аморфной прослойки аморфно-кристаллического полимера (рис. 1), для которой внутримолекулярные взаимодействия опишем в явном виде, а влияние соседних частично-свернутых цепей аморфной прослойки заменим взаимодействием с эффективной вязкоупругой средой со стохастической компонентой.

Представим проходную цепь в виде одномерной цепочки (рис. 2) из  $N$  атомов массы  $m$ , учитывая взаимодействие между ближайшими соседями через потенциал Морзе

$$E(R) = D \exp[-b(R - R_0) - 1]^2.$$

В численных экспериментах параметры:  $D$  — энергия диссоциации связи,  $b$  — степень ангармонизма,  $R_0$  — равновесное расстояние между атомами,  $R$  — смещения атома были выбраны равными соответствующим значениям для углерод-углеродной связи в полиэтилене, масса и радиус атома соответствовали атому углерода, а значение  $N$  полагалось равным 51.

Рассмотрим далее модель стохастической динамики для статистического ансамбля таких макромолекул в вязкоупругой среде. Взаимодействие  $i$ -го атома с вязкоупругой средой включает в себя силу трения с запаздыванием, определяемым функцией памяти среды  $\beta(\tau)$ , и гауссовскую случайную силу  $R_i(t)$  с нулевым средним и корреляционными свойствами, удовлетворяющими флуктуационно-диссипативной теореме [5]

$$K_{ij}(\tau) = \langle R_i(t)R_j(t + \tau) \rangle = kT\beta(\tau)\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

$\delta_{ij}$  — символ Кронекера, а угловые скобки обозначают усреднение по статистическому ансамблю.

Тогда система обобщенных уравнений Ланжевена для смещений атомов из положения равновесия в цепочке Морзе имеет вид

$$m\ddot{r}_i(t) = - \int_0^t \beta(t-s)\dot{r}(s)ds + \frac{dE_i(r)}{dr} + R_i(t), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

Из гидродинамики известно, что для случая, когда инерция жидкости не учитывается, сила сопротивления  $D(t)$ , испытываемая шариком радиуса  $a$ , движущимся со скоростью  $\dot{r}_i(t)$  в вязкоупругой максвелловской жидкости с одним временем релаксации  $\tau_0$ , определяется диссипативным членом вида

$$D(t) = -6\pi a\eta_0 \left[ \dot{r}(t) - \int_0^t \ddot{r}(s) \exp[-(t-s)/\tau_0] ds \right].$$

В случае, когда инерция жидкости существенна, выражение для силы сопротивления изменяется [6,7] и включает в себя параметр плотности жидкости  $\rho_F$ , входящий не только в более сложный диссипативный член, но и в инерционный член, описывающий эффект присоединенной массы

$$D(t) = -\frac{2}{3}\pi a^3 \rho_F \ddot{r}(t) - 6\pi a\eta_0 \left[ \dot{r}(t) - \int_0^t \ddot{r}(s) \exp[-(t-s)/\tau_0] ds \right] - \\ - 6\pi a^2 \rho_F \sqrt{\frac{\eta_0}{\rho_F \tau_0}} \int_0^t \ddot{r}(s) \exp[-(t-s)/2\tau_0] I_0\left(\frac{t-s}{2\tau_0}\right) ds.$$

Здесь  $\eta_0$  — вязкость жидкости, а  $I_n$  — модифицированная функция Бесселя первого рода порядка  $n$ .

Система обобщенных уравнений Ланжевена (2) для смещений атомов в макромолекуле, движущейся в вязкоупругой среде, с учетом эффектов инерции приобретает вид

$$\left(m + \frac{2}{3}\pi a^3 \rho_F\right) \ddot{r}_i = - \int_0^t \beta(t-s)\dot{r}_i(s)ds + \frac{dE_i(r)}{dr} + R_i(t), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3)$$

где ядро трения  $\beta(t)$  есть

$$\beta(t) = \frac{6\pi a\eta_0}{\tau_0} \exp(-t/\tau_0) + 6\pi a^2 \rho_F \sqrt{\frac{\eta_0}{\rho_F \tau_0}} \delta(t) + \\ + 3\pi a^2 \rho_F \sqrt{\frac{\eta_0 \tau_0}{\rho_F}} \exp(-t/2\tau_0) \left[ I_0\left(\frac{t}{2\tau_0}\right) - I_1\left(\frac{t}{2\tau_0}\right) \right], \quad (4)$$

$\delta(t)$  —  $\delta$ -функция. Диссипативная часть в (3) определяет в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой (1) корреляционные свойства

случайной силы, соответствующие ядру трения (4). Плотность жидкости  $\rho_F$ , определяющая инерционные свойства среды, менялась в интервале

$$0 < \rho_F \leq \frac{m}{(4/3)\pi a^3},$$

границы которого соответствуют неинерционной и максимально инерционной жидкости.

В численном эксперименте значение вязкости  $\eta_0$  выбрано равным  $3 \cdot 10^{-4}$  н·с/м<sup>2</sup> — вязкости низкомолекулярного гомолога полиэтилена — гексана. Время релаксации  $\tau_0$  варьировалось в диапазоне от 0.5 до 10 периодов колебаний осциллятора Морзе  $t_M = 2 \cdot 10^{-14}$  с, а температура среды  $T$  от 0 до 500 К.

Стохастическая система нелинейных интегродифференциальных уравнений (3) допускает существование бесконечного числа реализаций в фазовом пространстве для заданных начальных условий. В рамках поставленной задачи исследование эволюции солитона в цепи Морзе проводилось на примере одной реализации случайного процесса  $R(t)$  в отличие от ансамблевой точки зрения [4].

Численная реализация случайного процесса  $R(t)$  может быть сведена, как и в [2], к отысканию функциональных преобразований [6]  $\psi(\lambda)$ ,  $\sum(\omega)$  равномерно распределенных на отрезке  $[0,1]$  случайных величин  $\lambda, \omega$ , обеспечивающих необходимые статистические свойства случайной силы в (3) для функционального представления

$$R_i(t) = \psi(\lambda_i) \sin \left[ \sum (\omega_i)t + \varphi_i \right], \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

где  $\varphi$  — равномерно распределенные на  $[0, 2\pi]$  случайные числа. При этом функция распределения плотности вероятности случайных значений  $\sigma(\omega)$  определяется корреляционной функцией случайного процесса как

$$p[\sigma(\omega)] = \frac{1}{\pi K(0)} \int_0^{\infty} K(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau.$$

Согласно флуктуационно-диссипативной теореме, вид функции  $K(\tau)$  определяется ядром трения  $\beta(\tau)$ , имеющим в отличие от [2] вид (4) для инерционной вязкоупругой максвелловской жидкости с одним временем релаксации.

Граничные условия на концах рассматриваемой цепочки задавались фиксацией концевых атомов в предположении жесткого закрепления концов проходной цепи на кристаллите.

Исследование динамики локализованных возбуждений цепи предшествует релаксации недеформированной „холодной“ цепи к термодинамическому равновесию со средой. Затем в цепочку вводится локализованное возмущение солитонного типа, совпадающее с приведенным в [2], и прослеживается его эволюция.

Далее анализируются результаты, полученные в численных экспериментах на ЭВМ ЕС-1055М, по моделированию динамики солитона в цепочке Морзе в вязкоупругой среде.

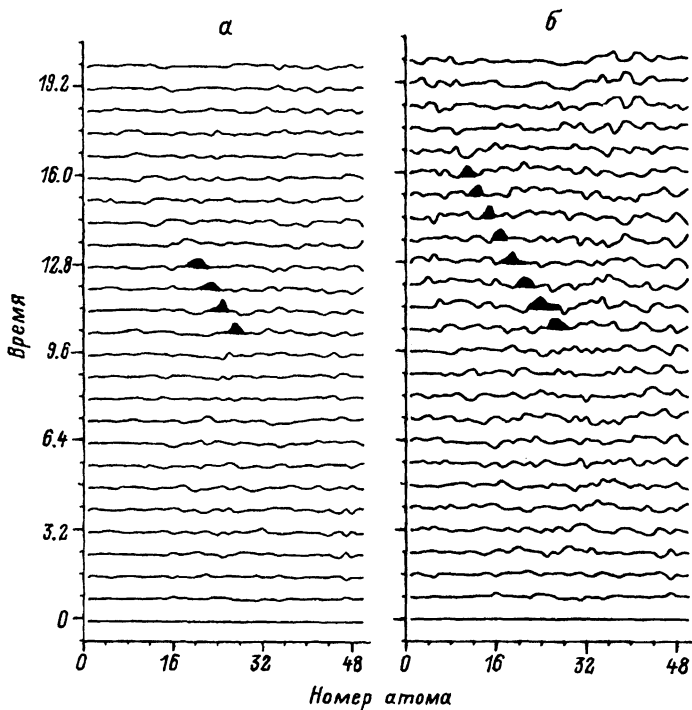


Рис. 3. Изменение во времени мгновенных распределений скоростей атомов вдоль цепи для цепочки Морзе в вязкоупругих средах ( $\tau_0 = 10^{-13}$  с,  $T = 293$  К) с разной инерционностью.

$\rho_F = \frac{m}{(4/3)\pi a^3}$  (а),  $\rho_F = \frac{m}{4(4/3)\pi a^3}$  (б). Время дано в единицах  $t_M$ .

## 2. Влияние инерционности вязкоупругой среды на времена жизни солитона в цепочке Морзе

На рис. 3 представлены мгновенные значения скоростей атомов цепи Морзе в последовательные моменты времени в вязкоупругих средах ( $T = 293$  К,  $\tau_0 = 5t_M$ ) с разной мерой инерционности

$$\rho_F = \frac{m}{(4/3)\pi a^3} \text{ (а)}, \quad \rho_F = \frac{m}{4(4/3)\pi a^3} \text{ (б)}.$$

Время дано в единицах  $t_M$ , а последовательность состояний цепочки во времени показана с шагом дискретизации, равным  $0.8t_M$ .

Начальное состояние цепочки Морзе в вязкоупругой среде соответствовало «холодной» ( $T = 0$ ) недеформированной цепи. На первом этапе численного эксперимента цепочка из начального неравновесного состояния приходит к термодинамическому равновесию с вязкоупругой средой, а затем (в момент  $t = 10.4t_M$ ) в середину цепочки вводится солитон и прослеживается его эволюция (здесь и далее на рис. 3–5 зачернено место, занимаемое солитоном). Солитон движется вдоль цепочки к ее левому жестко закрепленному концу. Как видно из этих рисунков, солитон затухает во времени и время его жизни зависит от меры инерционности среды. Солитон различим на фоне флуктуаций среды по крайней мере в течение

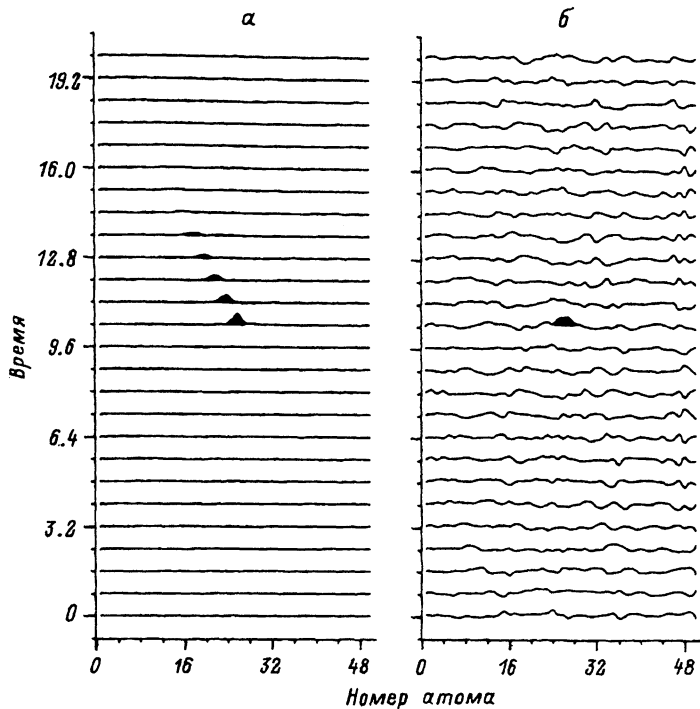


Рис. 4. Изменение во времени мгновенных распределений скоростей атомов вдоль цепи для цепочки Морзе в инерционной вязкоупругой среде ( $\rho_F = m / (4/3) \cdot \pi a^3$ ,  $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-14}$  с) при разных температурах.  $T = 4$  (а), 500 К (б).

$\sim 2.8t_M$  для среды с максимальной инерционностью  $\rho_F = m / (4/3)\pi a^3$ , а для среды с малой инерционностью  $\rho_F = m / 4(4/3)\pi a^3$  в течение  $\sim 5.6t_M$ .

Численный эксперимент, выполненный при тех же значениях времени релаксации и температуры, для вязкоупругой среды, инерционные свойства которой не проявляются ( $\rho_F = 0$ ) [2], показывает, что в этом случае время жизни солитона оказывается значительно большим и составляет  $\sim 27t_M$ .

Таким образом, время жизни солитона существенно зависит от меры инерционности вязкоупругой среды, причем с увеличением меры инерционности вязкоупругой среды время жизни солитона резко уменьшается.

### 3. Влияние температуры вязкоупругой инерционной среды на время жизни солитона в цепочке Морзе

На рис. 4 представлена эволюция солитона в цепочке Морзе в вязкоупругих инерционных средах ( $\tau_0 = t_M$ ,  $\rho_F = m / 4/3 \cdot \pi a^3$ ) с разными температурами:  $T = 4$  (а) и 500 К (б). Вид рис. 4 в целом аналогичен рис. 3, однако здесь стадия установления термодинамического равновесия не представлена, а солитон сформирован в середине цепочки в момент времени  $t = 10t_M$ .

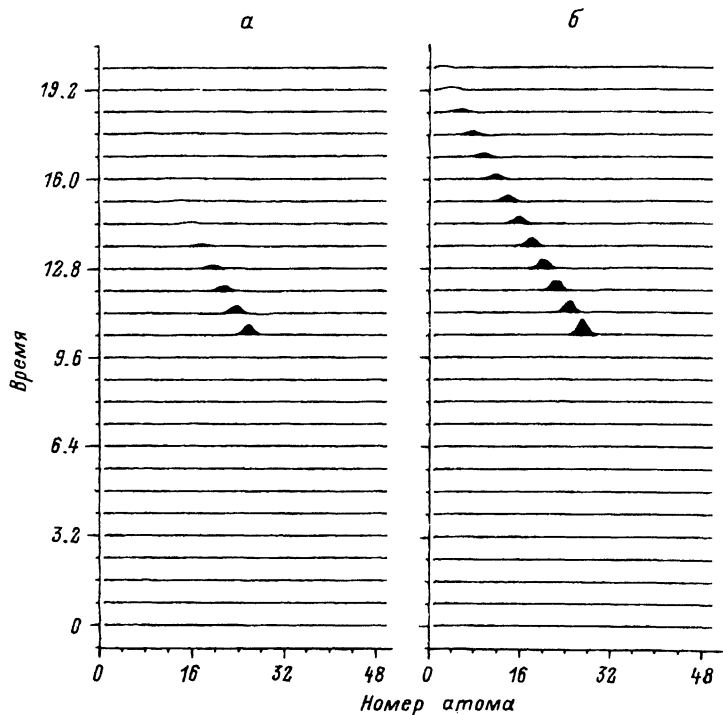


Рис. 5. Изменение во времени мгновенных распределений скоростей атомов вдоль цепи для цепочки Морзе в инерционной вязкоупругой среде ( $\varphi_F = m/(4/3) \cdot \pi a^3$ ,  $T = 0$  К) при разных временах релаксации.

$a - \tau_0 = t_M$ ,  $б - 10t_M$ .

Как видно из рис. 4,  $a, б$ , солитон быстро затухает при высокой температуре: время жизни солитона при  $T = 4$  К составляет  $\sim 3.6t_M$ , а при  $T = 500$  К — лишь  $\sim 0.4t_M$ .

Таким образом, температура инерционной среды влияет на время жизни солитона в цепочке Морзе, а именно: с увеличением температуры инерционной вязкоупругой среды время жизни солитона уменьшается.

#### 4. Влияние времени релаксации и вязкоупругой инерционной среды на время жизни солитона в цепочке Морзе

Для выяснения зависимости времени жизни солитона от времени релаксации вязкоупругой инерционной среды ( $\rho_F = m / 4/3 \cdot \pi a^3$ ) рассмотрим результаты численных экспериментов при 0 К.

На рис. 5 приведена эволюция солитона в средах с разными временами релаксации. Как видно из этого рисунка, в среде с большим временем релаксации солитон существует дольше ( $\sim 8.2t_M$ ), чем в среде с малым временем релаксации  $\tau_0 = t_M$  ( $\sim 3.6t_M$ ).

Влияние времени релаксации инерционной вязкоупругой среды на процесс гибели солитона показано на рис. 6, где сопоставлена релаксация полной энергии „холодной“ цепочки Морзе с солитоном в средах со следующими временами релаксации:  $\tau_0 = 0.5t_M$ ,  $t_M$ ,  $10t_M$ .

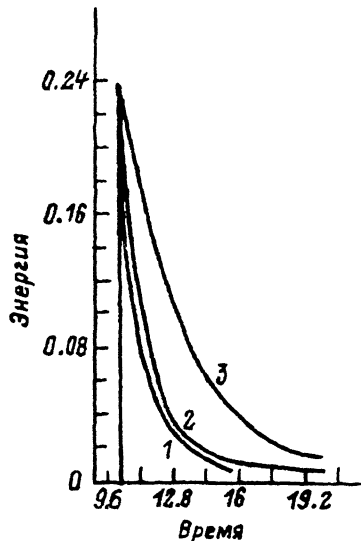


Рис. 6. Релаксация полной энергии цепочки Морзе с солитоном в инерционной ( $\varphi_F = m/(4/3) \cdot \pi a^3$ ) вязкоупругой среде при  $T = 0$  для времени релаксации  $\tau_0(\text{с}) = 10^{-14}$  (1),  $2 \cdot 10^{-14}$  (2),  $2 \cdot 10^{-13}$  (3).

Как следует из анализа представленных данных, время жизни солитона зависит от времени релаксации инерционной вязкоупругой среды: с увеличением времени релаксации инерционной вязкоупругой среды время жизни солитона увеличивается.

### 5. Сопоставление результатов для инерционной и неинерционной вязкоупругой среды

Результаты, полученные в [2] и в настоящей работе, позволяют сделать следующие выводы.

1) Время жизни солитона существенно зависит от инерционных свойств вязкоупругой среды. Так, в неинерционной среде время жизни солитона составляет  $\sim 27t_M$ , тогда как в максимально инерционной среде — лишь  $\sim 2.8t_M$  при  $\tau_0 = 5t_M$ ,  $T = 293$  К. При увеличении меры инерционности среды от нуля до максимального значения время жизни солитона резко уменьшается.

2) Зависимость времени жизни солитона в цепочке Морзе от температуры и времени релаксации вязкоупругой инерционной среды аналогична таковой для неинерционной жидкости, а именно: с увеличением температуры среды время жизни солитона уменьшается; с увеличением времени релаксации вязкоупругой среды (при фиксированной вязкости) время жизни солитона увеличивается. Однако при этом численные значения времен жизни солитона существенно отличаются. Так, при разных температурах время жизни солитона составляет  $\sim 60t_M$  ( $T = 4$  К) и  $\sim 18t_M$  ( $T = 500$  К) в неинерционной среде и соответственно  $\sim 8t_M$  и  $\sim 2.8t_M$  в максимально инерционной среде при  $\tau_0 = 5t_M$ . При разных временах релаксации время жизни солитона составляет  $\sim 15t_M$  ( $\tau_0 = 0.5t_M$ ) и  $\sim 110t_M$  ( $\tau_0 = 10t_M$ ) в неинерционной среде и соответственно  $\sim 2t_M$  и  $\sim 8.2t_M$  в максимально инерционной среде при  $T = 0$ .



Таким образом, в настоящей работе показано, что инерционные свойства вязкоупругой среды играют существенную роль в обобщенной ланжевеновской динамике солитона в цепочке Морзе.

#### Список литературы

- [1] Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 644-663.
- [2] Жданова И.Н., Зархин Л.С., Маневич Л.И. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1919-1927.
- [3] Покровский В.Н., Волков В.С. // Высокомолекулярные соединения. 1978. Т. А(XX). № 12. С. 2700-2706.
- [4] Гладун А.Д., Жданова И.Н., Кустов Л.С. // Высокомолекулярные соединения. 1985. Т. А(XXVII). № 2. С. 412-416.
- [5] Kubo R. // Rep. Progr. Phys. 1966. V. 29. P. 255-290.
- [6] Lai R.Y.S. // Int. Engng. Sci. 1974. V. 12. P. 645-655.
- [7] Расщепляев Ю.С., Анисимов С.Н. // Изв. вузов. Приборостроение. 1976. Т. 19. № 4. С. 41-44.

Ростовский государственный университет  
НИИ механики и прикладной математики  
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию  
30 ноября 1992 г.